ORSAY
N° d'ordre : 3328

UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THÈSE

présentée

pour obtenir

Le titre de DOCTEUR de 3eme cycle

Spécialité : Géophysique interne

par

TAN Ik-Gie

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'AIMANTATION RÉMANENTE CRISTALLINE ACQUISE AU COURS DES TRANSFORMATIONS RÉCIPROQUES HÉMATITE-MAGNÉTITE

soutenue le 27 OCTOBRE 1982 devant la Commission d'examen

MM. J. DUBOIS, Président
D. BIQUAND
L. DALY
C. LAJ
P. POIX

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547305_0008

ORSAY
N° d'ordre : 3328

UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THÈSE

présentée

pour obtenir

Le titre de DOCTEUR de 3eme cycle

Spécialité : Géophysique interne

par

TAN Ik-Gie

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'AIMANTATION RÉMANENTE CRISTALLINE ACQUISE AU COURS DES TRANSFORMATIONS RÉCIPROQUES HÉMATITE - MAGNÉTITE

soutenue le 27 OCTOBRE 1982 devant la Commission d'examen

MM. J. DUBOIS, Président
D. BIQUAND
L. DALY
C. LAJ
P. POIX

AVANT-PROPOS

J'ai été attiré par le magnétisme des roches lors de ma visite à Sidney, Australie, grâce à la présentation de Monsieur L.G. Parry, Professeur de Physique à l'University of New South Wales. Je participais à un programme organisé par le Tertiary Education Research Centre de cette université. Ce programme était issu d'un accord entre l' Australie et l' Indonésie.

Actuellement, il existe un accord entre la France et l' Indonésie, où un programme à caractère scientifique et technique est géré par l'Université de Montpellier d'une part, et l' Institut Teknologi Bandung d'autre part. Dans ce cadre, j'ai bénéficié d'une bourse d'études allouée par la Compagnie Française des Pétroles, qui m'a permis de poursuivre mes recherches en magnétisme des roches en France. Je suis donc très reconnaissant à ces organismes. En particulier, je remercie Madame M. Windsor qui m'a aidé pour les problèmes matériels; surtout, elle m'a trouvé un hébergement au Centre d'Accueil aux Etudiants du Proche-Orient à plusieurs reprises lorsque j'étais en difficulté de logement.

Je voudrais présenter ici ma gratitude à Monsieur L. Daly, Directeur du Laboratoire de Géomagnétisme du Parc Saint-Maur, qui m'a accueilli dans son laboratoire.

J'adresse ma sincère reconnaissance et ma gratitude envers Monsieur D. Biquand, qui a dirigé ma thèse; il m'a guidé non seulement sur le plan scientifique, mais aussi sur le plan linguistique. Son aide si précieuse m'a permis de mener

à bien ce travail.

Je remercie Monsieur M. Le Goff qui m'a enseigné les méthodes de préparation des échantillons, de mesure des aimantations et d'élaboration des graphiques sur ordinateur.

Je remercie Monsieur C. Plessard qui m'a permis d'utiliser le magnétomètre à four et à bobine de champ dont il avait mis au point les procédures de fonctionnement pour ses propres recherches.

Je voudrais remercier Monsieur C. Froidevaux, Professeur responsable des études de Géophysique interne à l'Université de Paris Sud à Orsay, qui m'a beaucoup aidé pour mes inscriptions et mes études.

Je présente mes remerciements à Monsieur P. Poix, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg, qui m'a fourni des poudres de sesquioxyde de fer; et à Madame M.-C. Lutz de la Société Pyral, qui m'a procuré les poudres N.P. 12 et γ 21 D.

Je tiens à remercier Monsieur J. Dubois, Professeur à l'Université de Paris Sud à Orsay, d'avoir bien voulu présider cette soutenance de thèse.

Je remercie Monsieur C. Laj, Physicien C.E.A. à Gif-sur- Yvette, d'avoir bien voulu participer au jury. Je remercie tous les membres du jury.

Enfin, je voudrais remercier toute l'équipe du Laboratoire de Géomagnétisme pour son aide constante tout au long de mes recherches.

ABSTRACT

This thesis presents a study of the crystalline remanent magnetization (C.R.M.) acquired during the reduction of hematite to magnetite, as well as that acquired during a reciprocal transformation, at a constant temperature, in a magnetic field of about the same order of magnitude as that of the earth. The substances used are fine synthetic magnetic powders of single-domain grains, and the samples are prepared with the magnetic grains so dispersed as to have no mutual interactions. The magnetic substances produced by the reactions are identified by the values and thermal variations of their initial susceptibilities, by their cycles of hysteresis in strong magnetic fields (H_{max} = 9500 Oe), and by the thermal diminution of their thermo-remanent magnetizations (T.R.M.). The C.R.M.'s acquired are characterized by their thermal demagnetization. Finally a comparison between the C.R.M. and the T.R.M. is discussed, and a method to improve the reactions suggested.

KEY WORDS

C.R.M., magnetite and hematite, dispersed single-domain grains, oxydation and reduction, initial susceptibility, cycle of hysteresis, thermal demagnetization, T.R.M.

TABLE DES MATIERES

PARTIE I : INTRODUCTION 3

A. Bref rappel des travaux expérimentaux antérieurs concernant l'ARC 6

B. Interprétation théorique, dans le cadre de la théorie de Néel, des divers types d'aimantation rémanente 8

C. Aimantation induite, susceptibilité initiale et cycle d'hystérésis 18

D. Conditions des expériences 21

E. Système d'unités choisi 22

F. Les appareils 23

G. Les échantillons 25

PARTIE II : LES EXPERIENCES 29

1. ETABLISSEMENT DES COURBES CARACTERISTIQUES DE L'HEMATITE ET DE LA MAGNETITE 31

2. LES EXPERIENCES DE REDUCTION DE L'HEMATITE EN MAGNETITE 33

A. Première tentative, sans adjonction de substance réductrice 33

B. Extériences semblables répétées sur un autre échantillon, toujours dépourvu de substance réductrice 40

C. Emploi d'un réducteur 46

3. LES EXPERIENCES D'OXYDATION DE LA MAGNETITE EN HEMATITE 65

A. Première tentative 65

B. Expériences identiques répétées sur d'autres échantillons 67

C. Emploi d'un oxydant 71

D. Oxydation de la magnétite à température moins élevée 80

E. Effet du perchlorate de potassium sur MAPICO-Red 84

F. La maghémite 88

PARTIE III : DISCUSSION 99

1. QUELQUES DIFFICULTES EXPERIMENTALES 101

A. Fuite dans le dispositif à vide 101

B. Complexité de l'interprétation des expériences d'oxydation 103

C. Présence d'une impureté oxydante dans le kaolin 105

2. EVALUATION DE L'INTENSITE DE L'ARC PRODUITE 106

PARTIE IV : CONCLUSION 119

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 125

TABLEAUX 131

FIGURES 141

PARTIE I : INTRODUCTION

A. Bref rappel des travaux expérimentaux antérieurs concernant l'ARC 6

B. Interprétation théorique, dans le cadre de la théorie de Néel, des divers types d'aimantation rémanente 8

C. Aimantation induite, susceptibilité initiale et cycle d'hystérésis 18

D. Conditions des expériences 21

E. Système d'unités choisi 22

F. Les appareils 23

G. Les échantillons 25

Certaines roches, dans la composition desquelles interviennent des minéraux magnétiques, sont susceptibles d'acquérir, au cours de leur genèse, une aimantation rémanente sous l'action du champ magnétique terrestre. Les deux exemples les plus classiques de ce phénomène sont les suivants :

- une roche magmatique pourra acquérir une aimantation au cours de son refroidissement depuis une certaine température (sa "température de Curie", à laquelle la roche est déjà solidifiée) jusqu'à la température ambiante : une telle aimantation est appelée Aimantation Thermo-Rémanente (ATR) pour indiquer qu'elle implique une variation de température (en l'occurence un refroidissement);

- un sédiment pourra acquérir une aimantation au cours de sa constitution initiale, par orientation dans le champ magnétique terrestre, au cours de leur chute, des petites particules magnétiques présentes dans le matériel en cours de dépôt. On a dans ce cas affaire à une Aimantation Rémanente Détritique (ARD).

De telles aimantations, acquises au cours de la genèse initiale des roches, sont des aimantations dites primaires qui peuvent, sous certaines conditions, procurer des informations concernant les caractéristiques du champ magnétique terrestre (notamment sa direction) à l'époque de cette genèse.

Dans le cas général, l'aimantation actuelle d'une roche, dite Aimantation Rémanente Naturelle (ARN) n'est pas une pure aimantation primaire. A celle-ci

ont pu en effet venir se superposer, au cours de l'histoire géologique de la roche, des aimantations dites secondaires.

Les aimantations secondaires qui nous concerneront dans le présent travail sont les suivantes :

- l'Aimantation Rémanente Visqueuse (ARV), acquise progressivement au cours du temps, à la température ambiante, sous la simple action exercée en permanence du champ magnétique terrestre;

- l'Aimantation Rémanente Cristalline, ou chimique (ARC), acquise lorsque les transformations d'ordre physico-chimique, susceptibles d'affecter la roche tout au long de son existence, impliquent des minéraux magnétiques, soit par transformation des minéraux magnétiques initiaux, soit par formation de nouveaux minéraux magnétiques.

Pour les applications paléomagnétiques, il importe de retrouver l'aimantation primaire, ce que l'on tente d'obtenir par destruction sélective des aimantations secondaires au moyen "d'attaques physiques" auxquelles on soumet les échantillons. Les deux attaques les plus classiques sont l'attaque par champs alternatifs et l'attaque thermique. Le succès de ces "analyses" est tributaire de la validité de deux hypothèses :

(1) les attaques physiques agissent différentiellement sur les divers types d'aimantation;

(2) il est possible d'identifier comme "primaire" ou "secondaire" chacune des aimantations ainsi séparées.

l'ARV n'est en principe la source d'aucune difficulté : elle est détruite sélectivement par chauffe modérée, et, inversement, une aimantation doit, pour pouvoir être prise en considération pour le paléomagnétisme, ne pas être détruite par une chauffe jusqu'à une température T que l'on peut en principe évaluer en fonction de l'âge de la roche (D. Biquand, 1974; M. Prévot, 1975).

L'existence de l'ARC soulève au contraire un problème très épineux pour les applications paléomagnétiques. On peut prévoir théoriquement (voir ci-dessous) que ses propriétés physiques seront analogues à celles d'une ATR ou d'une ARD. Effectivement, T. Nagata et K. Kobayashi (1958) ont constaté que l'ARC acquise par la magnétite se comporte de manière identique à son ATR (totale) envers la désaimantation par champs alternatifs et la désaimantation thermique, ce qui rend la distinction des deux aimantations difficile (voire impossible). Or, l'époque d'acquisition d'une ARC peut être très postérieure à l'époque de la genèse de la roche, ce qui conduira, en cas d'erreur d'identification, à une détermination erronée de la direction du champ magnétique ancien. L. G. Howell et al (1960) ont trouvé un exemple, en effet, où la roche transformée est aimantée dans le sens opposé à l'aimantation de la roche (de même origine) non transformée (ils ont affirmé qu'il ne s'agissait pas d'une autoinversion mais d'une transformation de la roche en présence d'un champ inverse du champ initial (voir également E.E. Larson et al., 1982).

A - Bref rappel des travaux expérimentaux antérieurs concernant l'ARC.

L'aimantation rémanente cristalline (ARC) est connue depuis longtemps. Beetz (1860; voir F.D. Stacey et S.K. Banerjee, 1974) et C. Maurain (1901; voir H.P. Johnson, 1972) ont observé son acquisition quand le fer est déposé électrolytiquement. J.G. Koenigsberger (1938) a suggéré qu'elle pouvait jouer un rôle important dans l'aimantation des roches, et il l'a nommée "rémanence cristalline". On lui a porté beaucoup plus d'attention après le milieu du siècle. R. Doell (1956) a montré l'existence de l'ARC dans des roches bleues du miocène supérieur de Californie. J. Martinez et L.G. Howell (1956) observant une concrétion calcaire du Texas, ont conclu que l'aimantation portée par l'hématite de cette concrétion était une ARC (l'hématite provenant de l'oxydation de la pyrite; voir aussi L.G. Howell, 1962). G. Haigh (1958) et en même temps mais indépendamment T. Nagata et K. Kobayashi (1958), ont effectué la réduction de l'hématite en magnétite en présence d'un champ magnétique et étudié l'ARC acquise. L'échantillon de Nagata et Kobayashi était constitué d'une poudre d'hématite tassée dans un récipient, et la réduction était obtenue par chauffe à 340°C dans une atmosphère d'hydrogène. De la même façon K. Kobayashi (1959) a oxydé la magnétite en maghémite par chauffe à 270°C dans l'oxygène. Dans une autre expérience, K. Kobayashi (1961) a précipité sélectivement les grains de cobalt dans un alliage de Cu-Co

et il a pu ainsi mesurer l'ARC acquise dans un échantillon où les grains magnétiques sont dispersés dans une matrice non magnétique (il y avait 2% de cobalt dans l'alliage), donc en l'absence d'interactions entre grains. Enfin, H.P. Johnson (1972), en employant un plasma d'oxygène, a oxydé la magnétite et la titanomagnétite à basses températures (50-200°C), ses échantillons ayant la forme d'une couche de poudre sur une lame de verre.

Ainsi, sont recensés, à ma connaissance, la totalité des travaux expérimentaux effectués à ce jour concernant l'ARC. Compte tenu du caractère crucial que présente, pour les applications paléomagnétiques, une bonne connaissance des conditions d'acquisition et des propriétés de cette aimantation, les résultats restent très incomplets. Par exemple, aucune expérience n'a été effectuée sur la magnétite ou l'hématite lorsque ces substances se présentent à l'état dispersé dans une substance amagnétique (ce qui correspond pourtant aux conditions naturelles).

J'ai tenté dans mes expériences de produire une réaction (oxydation ou réduction) à partir d'une poudre magnétique (magnétite ou hématite) dispersée dans une matrice non magnétique. J'ai mesuré l'ARC acquise, étudié son comportement et je l'ai comparée avec d'autres aimantations rémanentes.

Dans la suite, j'expose brièvement l'interprétation théorique des divers mécanismes d'aimantation, en me limitant, pour simplifier, à un niveau qualitatif.

B - Interprétation théorique, dans le cadre de la théorie de Néel, des divers types d'aimantation rémanente.

Ayant étudié des poudres dont les grains magnétiques sont toujours suffisamment petits pour être à l'état de monodomaines, je me bornerai à l'exposé de la théorie concernant ce seul type de grains, en me basant principalement sur l'élaboration théorique effectuée par L. Néel (1949) et sur la version simplifiée qu'en a présentée D. Biquand (1974).

Dans un processus de relaxation, quand les contraintes agissant sur un système changent, une quantité X évoluera vers une valeur d'équilibre X_{eq} avec un taux qui peut s'écrire :

$$\frac{dX}{dt} = - \frac{X - X_{eq}}{\tau} \qquad (1)$$

qui s'intègre en l'expression suivante :

$$X = X_{eq} + (X_0 - X_{eq})^{- t/\tau} \qquad (2)$$

où X_0 est la valeur de X au moment où les contraintes changent ($t = 0$)

τ est appelé temps de relaxation.

Considérons un ensemble de grains magnétiques monodomaines d'une substance donnée, tous identiques du point de vue de leur volume et de leur forme, dispersés dans une matrice amagnétique en proportion suffisamment faible pour que chacun d'eux se trouve isolé et sans intéraction avec les autres. L'aimantation est uniforme à

l'intérieur d'un grain donné, mais son orientation varie en général d'un grain à l'autre. Supposons les orientations réparties au hasard; l'aimantation de l'ensemble est alors égale à zéro. Plaçons-le dans un champ magnétique : il acquiert un certain moment magnétique. Dès que l'on coupe le champ, le moment magnétique de l'ensemble changera, d'après l'expression (2) avec $M_{eq} = 0$, selon l'expression :

$$M = M_0 \, e^{-t/\tau_0} \qquad (3)$$

Le temps de relaxation τ_0 (temps de relaxation en l'absence de champ) prend une forme assez simple :

$$\tau_0 = \frac{1}{f_0} \, e^{E_0/kT} \qquad (4)$$

où f_0 est un facteur homogène à une fréquence, pratiquement constant, dont la valeur est de l'ordre de 10^8 - 10^{10} hertz,

E_0, une énergie, c'est la barrière énergétique qu'il faut surmonter pour faire basculer l'aimantation d'un grain,

k, la constante de Boltzmann.

T, la température (absolue) de l'ensemble.

En réalité, nous n'avons pas d'ensemble où les grains soient identiques et les valeurs de τ se répartissent toujours selon un spectre d'une certaine étendue. Aussi nous ne pouvons pas espérer avoir une expression aussi simple que (3). Dans l'expression (4), l'énergie E_0

est une fonction compliquée. Mais, sous certaines conditions, nous pouvons écrire approximativement :

$$E_0 = v\, I_s\, H_c \qquad (5)$$

où v est le volume du grain,

H_c le champ coercitif du grain,

I_s le moment magnétique par unité de volume du grain (la valeur de I_s est la même pour tous les grains d'une même substance, donc ici, constante).

(les quantités v, I_s, H_c sont les valeurs à la température ambiante quelle que soit la température de l'ensemble de grains). D'après (4) :

$$vH_c = \frac{kT}{I_s} \mathcal{L}_n (f_0\ \tau_0) \qquad (6)$$

Suivant L. Néel (1949), convenons de représenter graphiquement l'ensemble des grains magnétiques d'une population par un ensemble de points dans un système de coordonnées rectangulaires, chaque grain étant représenté par un point fixe, indépendant de la température, dont l'abscisse est égal au champ coercitif H_c de ce grain à la température ambiante et l'ordonnée égal à son volume v. Pour une certaine température $T^{(1)}$ donnée, l'ensemble des grains ayant, à cette température une certaine valeur $\tau_0^{(1)}$ du temps de relaxation, se répartiront sur une hyperbole équilatère dans le diagramme (H_c,v), figure A courbe (a). Les grains ayant la même valeur $\tau_0^{(1)}$ du temps de relaxation à une autre température $T^{(2)}$ sont répartis sur la courbe (b) de

la même figure; ici nous avons $T^{(2)} > T^{(1)}$. La courbe (b) représente également à la température $T^{(1)}$, un ensemble de grains ayant une autre valeur $\tau_0^{(2)}$ du temps de relaxation, $\tau_0^{(2)} > \tau_0^{(1)}$. En raison de la décroissance exponentielle du temps de relaxation en fonction de T (expression (4)), une petite différence entre $T^{(2)}$ et $T^{(1)}$ équivaut à une très grande différence entre $\tau_0^{(2)}$ et $\tau_0^{(1)}$.

Choisissons une valeur de τ_0 de l'ordre de grandeur de la durée d'une mesure (ou d'une expérience). A une température T donnée, l'hyperbole représentant les grains ayant cette valeur de τ_0 sépare l'ensemble des grains en deux sous-ensembles : les points à gauche et au-dessous de la courbe (partie inférieure) représentent des grains qui se relaxent très facilement, $\tau_0 << t_{mes}$; ceux-ci sont toujours en équilibre thermodynamique pendant une mesure, on dit qu'ils sont superparamagnétiques; les points à droite et au-dessus de la courbe (partie supérieure) représentent des grains dont l'aimantation ne peut basculer pendant la durée de la mesure ($\tau_0 >> t_{mes}$), et qui sont dits bloqués.

Le même traitement s'applique également à une situation où les grains se trouvent dans un champ. Nous remplaçons τ_0 par τ_H et E_a par E_H, où H est le champ agissant sur les grains. L'expression de τ_H est un peu plus compliquée que (4) et E_H beaucoup plus compliquée que E_a. Mais, très approximativement encore, nous pouvons reprendre (5) en remplaçant H_c par $(H_c - H)$, et nous aurons des hyperboles analogues aux précédentes mais dont l'asymptote

verticale n'est plus l'axe v mais la droite $H_c = H$ (figure B).

Appliquons ce modèle pour décrire les différents types d'aimantations rémanentes.

a) Aimantation rémanente isotherme - ARI

Considérons à la température T un échantillon non aimanté, dont les moments magnétiques des grains sont orientés au hasard. Si l'on applique un champ pendant un temps très court (une seconde par exemple), après la suppression du champ, l'aimantation de l'échantillon n'est pas nulle. On dit que l'échantillon a acquis une ARI.

Dans le diagramme (H_c, v) traçons d'abord l'hyperbole correspondant à T et $\tau_H = t_{mes}$ (figure C, courbe (a)). Cette hyperbole nous permet de décrire la situation magnétique des grains quand l'échantillon est sous champ : la partie du plan située au-dessus de cette courbe contient les points représentatifs du sous-ensemble de grains bloqués, donnant une aimantation nulle; la partie du plan située au-dessous de la courbe contient le sous-ensemble des grains en équilibre thermodynamique en présence du champ et donnant donc une aimantation résultante que l'on appelle aimantation induite dans le champ H.

Traçons maintenant l'hyperbole correspondant à T et $\tau_0 = t_{mes}$ (courbe (b) de la figure D, où l'on a reproduit également la courbe (a) de la figure C). Les courbes (a) et (b) permettent de décrire la situation magnétique après coupure du champ : les grains magnétiques sont en effet répartis en trois sous-ensembles :

- le sous-ensemble des grains dont les points représentatifs se trouvent au-dessus de la courbe (a) et dont l'aimantation reste nulle après comme avant coupure du champ;

- le sous-ensemble des grains dont les points représentatifs se trouvent au-dessous de la courbe (b), grains qui conservent l'équilibre thermodynamique après coupure du champ et dont l'aimantation résultante redevient donc nulle après cette coupure;

- le sous-ensemble des grains dont les points représentatifs sont situés dans la portion de plan comprise entre les courbes (b) et (a), grains qui étaient en équilibre thermodynamique en présence du champ et avaient donc une aimantation induite résultante et qui se sont trouvés bloqués lors de la coupure du champ; ce sous-ensemble possède une aimantation résultante : c'est l'ARI.

b) Aimantation rémanente visqueuse - ARV

Revenons à la situation où l'échantillon se trouve dans un champ H (figure C). Si l'on prolonge l'action du champ sur l'échantillon, un certain nombre, croissant avec le temps, des grains représentés par les points situés au-dessus de la courbe (a), pourront atteindre l'équilibre thermodynamique sous champ, augmentant progressivement l'aimantation induite (traînage de l'induite). Après un temps t d'action du champ, c'est maintenant l'hyperbole correspondant à (T ; $\tau_H = t_{mes} + t$) (figure E, courbe (c)) qui délimite les deux plages correspondant

respectivement aux grains bloqués et aux grains en équilibre thermodynamique. Si ensuite on coupe le champ, l'aimantation rémanente acquise par l'échantillon provient des grains qui passent de l'état d'équilibre thermodynamique à l'état bloqué, représentés par les points situés entre les hyperboles correspondant à (T; $\tau_0 = t_{mes}$) et (T; $\tau_H = t_{mes} + t$) (figure E, courbes (b) et (c), respectivement). Cette rémanence est la somme (ARI + ARV).

Si on laisse un échantillon aimanté, portant par exemple une (ARI + ARV), séjourner en champ nul, son aimantation décroîtra progressivement avec le temps (traînage de la rémanente), parce que des grains initialement bloqués reviennent à l'état d'équilibre thermodynamique. Après un temps t', la portion de plan représentant ces grains libérés atteint l'hyperbole correspondant à (T; $\tau_0 = t_{mes} + t'$). Donc, seuls les grains représentés entre les courbes correspondant à (T; $\tau_0 = t_{mes} + t'$) et (T; $\tau_H = t_{mes} + t$) portent encore la rémanence (figure F, courbes (d) et (c) respectivement). Cette rémanence sera notée (ARI + ARV) (T; H; t; t').

c) Aimantation thermorémanente - ATR

Soit un échantillon non aimanté à la température T_1, en champ nul. Soumettons-le à un champ H, puis refroidissons-le de T_1 à T_2 en présence du champ (maintenu constant pendant le refroidissement) et supprimons enfin le champ quand l'échantillon est à la température T_2. Dans le diagramme (H_c,v) dessinons l'hyperbole (T_1;$\tau_H = t_{mes}$) (figure G, courbe (a)). Les grains dont les points

représentatifs sont situés au-dessus de cette courbe restent bloqués pendant toutes les opérations décrites et leur aimantation résultante est nulle en permanence. Les grains dont les points représentatifs sont situés au-dessous de cette courbe sont en équilibre thermodynamique sous le champ. Au cours du refroidissement, l'hyperbole séparant les deux régions (grains bloqués - grains en équilibre thermodynamique) se déplace vers la gauche et vers le bas jusqu'à ce qu'elle atteigne l'hyperbole correspondant à (T_2; $\tau_H = t_{mes}$) (figure G, courbe (b)). L'ensemble des grains dont les points représentatifs sont situés entre les courbes (a) et (b) se trouvent ainsi progressivement bloqués. A la suppression du champ, l'hyperbole se déplace encore et atteint la courbe (c) correspondant à (T_2; $\tau_0 = t_{mes}$). L'aimantation rémanente mesurée alors est la somme de l'ATR acquise par refroidissement de T_1 à T_2 et de l'ARI acquise à la température T_2. Elle est portée par les grains dont les points représentatifs sont situés entre les courbes (a) et (c). Puisque en général, l'ARI est petite devant l'ATR, on qualifie la rémanence comme ATR (T_1-T_2;H), négligeant l'ARI. Si T_1 est la température de Curie et T_2 la température ambiante, l'ATR est totale; dans les autres cas on l'appelle ATR partielle.

Supposons un échantillon à une température T_3, porteur d'une aimantation rémanente. Augmentons la température de T_3 à T_4 en champ nul. Les grains, préalablement bloqués, dont les points représentatifs sont situés entre

les hyperboles (T_3; $\tau_0 = t_{mes}$) et (T_4; $\tau_0 = t_{mes}$), seront libérés et l'aimantation rémanente de l'échantillon décroîtra. Une augmentation progressive de la température entraine une désaimantation progressive de l'échantillon dite désaimantation thermique.

Notons une similarité entre l'ATR (partielle) et une ARV. Si l'on applique à température T constante, un champ H sur un échantillon pendant un temps t, la situation est décrite par les courbes (T; $\tau_H = t_{mes}$) et (T; $\tau_H = t_{mes}+t$). Mais on peut trouver une température T' telle que les courbes (T; $\tau_H = t_{mes}+t$) et (T'; $\tau_H = t_{mes}$) se confondent et nous voyons que l'ATR (T' - T; H) équivaut à l'ARV (T; H; t). Mais il faut noter qu'une petite différence entre T' et T correspond à une grande valeur de t.

d) Aimantation rémanente cristalline - ARC

Dans les phénomènes décrits ci-dessus (a - c) je présume qu'aucune transformation cristalline ne se produit : il n'y a ni réaction chimique, ni changement de structure cristalline; le volume et la forme des grains restent constants au cours de l'opération effectuée. Si une telle transformation se produit en présence d'un champ l'échantillon acquerra une ARC.

Dans une expérience où l'on veut mesurer une ARC, on maintient la température T de l'échantillon constante tant que le processus se déroule. Supposons que la transformation soit complète en un temps t, sous un champ H, et coupons le champ. Dessinons l'hyperbole (T;$\tau_H=t_{mes}$).

Au début, le diagramme décrivant la substance produite est vide. Quand la transformation commence à se réaliser et que des grains se forment, des points "apparaissent" dans la partie du diagramme située sous l'hyperbole. La croissance des grains entraîne un déplacement en direction de l'hyperbole des points représentatifs. Un certain nombre de points franchissent l'hyperbole, ce qui représente le passage des grains correspondants d'un état superparamagnétique à l'état bloqué. Dans ce passage, les grains gardent l'orientation de leur moment magnétique (dans le sens statistique), ce seront les grains porteurs de l'ARC. Une certaine fraction des grains en formation croissent suffisamment peu pour que les points représentatifs correspondants restent au-dessous de l'hyperbole ($T; \tau_H = t_{mes}$). Parmi eux, les grains dont les points représentatifs sont au-dessous de l'hyperbole ($T;\tau_0=t_{mes}$) restent en équilibre thermodynamique après la suppression du champ; ils ne seront porteurs d'aucune rémanence. Ceux dont les points représentatifs se trouvent entre les courbes ($T; \tau_0 = t_{mes}$) et ($T; \tau_H = t_{mes}$) seront porteurs d'une ARI. Donc, après la suppression du champ, la rémanence que l'on mesure est une somme (ARI + ARC). Mais l'ARI étant petite devant l'ARC, dans certains cas on peut la négliger.

De l'équation (6) on obtient $\frac{v}{T} = f(\tau,H,...)$. Ceci montre que la croissance de v agit de la même façon que la décroissance de T, ce qui explique la similarité entre l'ARC et l'ATR (K. Kobayashi, 1961; H.P. Johnson, 1972).

C - Aimantation induite, susceptibilité initiale et cycles d'hystérésis

En plus des différentes aimantations rémanentes décrites ci-dessus, j'ai mesuré également l'aimantation induite et la susceptibilité initiale.

L'aimantation induite est l'aimantation mesurée en présence du champ. Je l'ai mesuré, en champs forts, sur le mini-inductomètre à translation pour déterminer les cycles d'hystérésis; en champs faibles, sur le magnétomètre pour la mesure de la susceptibilité initiale. Autant que possible, j'effectuais toujours ces mesures avec un échantillon non aimanté (s'il avait été préalablement aimanté je le désaimantais avant de débuter l'expérience), sauf lorsqu'il s'agissait d'une simple vérification de la susceptibilité initiale au cours d'une série de chauffes.

a) Susceptibilité initiale

La susceptibilité est exprimée dans l'équation :

$$\sigma = \chi H$$

où σ = aimantation induite spécifique (rapportée à l'unité de masse)

χ = susceptibilité massique

H = champ magnétique agissant sur l'échantillon.

Dans cette équation, on suppose que l'échantillon est dépourvu d'aimantation rémanente et que χ est indépendant de la valeur de H. Sa validité est très limitée. Pour les substances magnétiques, il vaut mieux modifier l'expression

de la manière suivante :

$$\chi_i = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{H_1 - H_2}$$

où σ_1 et σ_2 sont les aimantations induites sous les champs H_1 et H_2 respectivement. Dans mes expériences, j'ai choisi $H_2 = 0$. Plus précisément, j'opérais de la manière suivante : après avoir appliqué un champ H petit (< 5 œ) et mesuré l'aimantation induite spécifique σ_H, je coupais le champ et mesurais l'aimantation rémanente σ_0. La valeur de la susceptibilité initiale se calcule de la manière suivante :

$$\chi_i = \frac{\sigma_H - \sigma_0}{H} = \frac{\Delta\sigma}{H}$$

J'ai pris souvent plusieurs valeurs de champ, par exemple:

H (œ)	σ_H (uem/g)	σ_0 (uem/g)	$\Delta\sigma = \sigma_H - \sigma_0$
0	-	-	0
1	-	-	-
2	-	-	-
3	-	-	-
4	-	-	-

Pour évaluer χ_i, j'ai choisi la pente de la meilleure droite (H; $\Delta\sigma$), passant par l'origine, résultant de ces données.

b) Cycles d'hystérésis

J'ai tracé les cycles d'hystérésis toujours à la température ambiante. Commençant avec un échantillon non aimanté (ou presque non aimanté : sa rémanence n'est en général pas tout à fait nulle, mais elle est très petite), j'ai augmenté le champ par étapes. A chaque étape j'ai mesuré l'aimantation induite, puis l'aimantation rémanente en revenant en champ nul avant d'augmenter le champ à nouveau pour l'étape suivante. Ainsi j'ai obtenu les points de la courbe de première aimantation, induite aussi bien que rémanente, jusqu'à ce que H = 9,5 k œ (courbe OU, figure I, pour l'induite; courbe OP, figure J, pour la rémanente). En pratique, après avoir mesuré l'aimantation induite à H = 9,5 k œ et obtenu le point U (figure I), je n'ai pas réduit le champ à zéro directement pour mesurer l'aimantation rémanente et obtenir le point P (figure J), mais j'ai diminué le champ par étapes, et mesuré l'induite seule à chaque étape, jusqu'à ce que H = 0, décrivant ainsi le segment UA de la figure I. La mesure déterminant le point A de la figure I détermine aussi les points P et B de la figure J (BP parallèle à l'axe des abscisses). Augmentant par étapes, mais en sens opposé, la valeur du champ, en revenant en champ nul à chaque étape, j'ai obtenu les segments AVW de la figure I et BSQ de la figure J. De cette façon, je peux compléter deux cycles (induite et rémanente) en même temps.

J'ai désigné par σ_{max} la valeur de l'aimantation induite au champ maximal H = 9,5 k œ, et σ_{Rmax} celle de la rémanente. Si l'aimantation atteint la saturation dans un champ inférieur ou égal à 9,5 k œ (comme dans le cas de la magnétite), σ_{max} sera l'aimantation à saturation de l'induite, désignée d'habitude par σ_S; et σ_{Rmax} l'aimantation à saturation de la rémanente, σ_{RS}; le champ au point V (figure I) est appelé le champ coercitif, H_C: et celui au point S (figure J), le champ coercitif de la rémanente, H_{CR}. Mais, l'hématite, par exemple, n'atteint pas la saturation à 9,5 k œ. Dans ces conditions, les champs aux points V et S ne sont pas les véritables champs coercitifs. Dans ce mémoire je les désigne tout de même par H_C et H_{CR}.

Le plus souvent, je présente les courbes sous une forme normalisée : le cycle de l'aimantation induite par exemple, je le présente comme $(H; \frac{\sigma}{\sigma_{max}})$ au lieu de $(H; \sigma)$. En ce qui concerne les cycles d'hystérésis, je ne les dessine pas entièrement comme dans les figures I et J mais je dessine seulement la moitié supérieure (figure K) pour l'aimantation induite, ou la moitié droite (figure L) pour l'aimantation rémanente. Cela suffit pour déterminer les cycles complets sans ambiguïté.

D - Conditions des expériences

Pour effectuer l'oxydation de la magnétite en hématite, il faut choisir des températures assez élevées pour être sûr d'obtenir de l'hématite. Je me suis

placé au-dessus du point de Curie de la magnétite (580°C) ce qui évite l'ARI et l'ARV de celle-ci (ou de la maghémite, si elle est présente). Pourtant, il ne faut pas approcher trop de la température de Curie de l'hématite. Ceci ne me laisse qu'une faible plage de température utilisable, autour de 600°C. Pour les premières expériences j'ai appliqué un champ de 10 œ, puis je l'ai réduit de moitié.

Pour la réduction de l'hématite en magnétite j'ai choisi une température à laquelle la réaction se déroule assez rapidement, mais qui reste assez éloignée de la température de Curie de la magnétite : 400-500°C. Pour les premières expériences j'ai appliqué aussi un champ de 10 œ, puis je l'ai réduit à 1-2 œ.

E - Système d'unités choisi

Pour exprimer les résultats de mes expériences, j'utilise le système d'unités électromagnétiques (uem), dans lequel on ne fait pas la distinction entre la densité d'induction B et le champ magnétique H, pour l'espace vide (ou l'air) : un champ H = 1 œ correspond à l'induction B = 1 gauss. Au contraire, dans le système international, SI, l'induction s'écrit $B = \mu_0 H$ dans l'air où la perméabilité de l'air μ_a, possède une valeur et une dimension :

$$\mu_a = 4\pi \times 10^{-7} \text{ henry/m}$$

Dans le système SI, l'unité de B s'appelle le "tesla", et l'on a :

$$1 \text{ tesla} = 10^4 \text{ gauss}$$

L'unité de H, dans le système SI est l'ampère/m :

$$1 \ ^{A}/_{m} = 4\pi \times 10^{-3} \text{ œ}$$

Je désigne le moment magnétique (total) par M et son unité "uem" tout simplement (on peut l'écrire aussi bien gauss.cm^3). Dans le système SI, l'unité de moment magnétique est le weber.m :

$$1 \text{ weber.m} = \frac{1}{4\pi} \times 10^{10} \text{ uem}$$

Au lieu du moment magnétique par unité de volume, I, j'emploie le moment magnétique par unité de masse, σ, avec son unité : uem/g.

F - Les appareils

Pour effectuer mes expériences, je me suis servi principalement de trois appareils : un gros four, un magnétomètre astatique symétrique à trois aimants muni d'un four et d'une bobine de champ, un inductomètre à champ fort.

a) Le gros four

Ce que j'appelle "le gros four" est un four de grande capacité possédant une grande inertie thermique (E. Thellier, 1965). Les bobines de Helmholtz qui l'entourent permettent de chauffer un échantillon en champ nul ou dans un champ continu de direction quelconque pouvant

atteindre quelques oersteds. De plus, il est équipé d'une bobine inductrice, à l'aide de laquelle on peut appliquer un champ supplémentaire le long de l'axe, de valeur maximale 50 oe. La régulation automatique de la chauffe et la grande inertie thermique du four permettent de maintenir de manière très stable aussi longtemps que l'on veut un palier donné de température (inférieur à 700°C). La grande inertie thermique permet également d'effectuer un refroidissement très lent. Mais ce four n'est pas équipé d'appareil de mesure permettant d'effectuer des mesures sur l'échantillon au cours de chauffe. Toutes les chauffes dans ce four ont été effectuées à l'air.

b) Le magnétomètre astatique symétrique à four et à bobine de champ

Ce type de magnétomètre a été décrit par E. Thellier (1938). Je me suis servi d'un modèle amélioré (J.P. Pozzi et E. Thellier, 1963; J.P. Pozzi, 1967; E. Thellier, 1976). Dans ce modèle on peut chauffer, sous vide ou à l'air,un échantillon de forme cylindrique (1,6 cm de diamètre et 7 cm de long) et mesurer son aimantation à toute température (Il est possible de maintenir tout palier de température de manière stable jusqu'à 700°C). Des bobines de Helmholtz compensent le champ terrestre, permettant de travailler en champ nul; et une bobine inductrice permet, à toute température, d'appliquer le long de l'axe de l'échantillon un champ continu pouvant atteindre 150 oe.

c) L'inductomètre à champ fort.

C'est un "mini-inductomètre" à translation (réalisation M. Le Goff) placé dans l'entrefer d'un électro-aimant, qui permet de mesurer les aimantations, induites ou rémanentes, acquises par de petits échantillons cylindriques (1,6 cm de diamètre et 0,7 cm d'épaisseur) dans des champs pouvant atteindre 9,5 k œ. Je me suis servi de cet inductomètre pour établir les cycles d'hystérésis de l'aimantation induite et rémanente, à la température ambiante. Il n'y a pas de dispositif pour chauffer l'échantillon sur cet appareil.

G - Les échantillons

a) Substances constitutives d'un échantillon.

(i) Kaolin : c'est une argile qui se présente sous forme d'une poudre blanche et fine et qui sert comme matrice amagnétique dans laquelle la substance magnétique et les autres ingrédients sont dispersés et réagissent.

(ii) MAPICO-Red : cette poudre rouge, fine, est produite par la maison MAPICO (une division de la Columbian Carbon Company, New York). Selon le fabricant la poudre contient au minimum 97% d'hématite, ses grains sont aciculaires, de taille 0,3 - 1,0 µm pour la plupart.

(iii) MAPICO-Black : une poudre noire, fine, produite également par la maison MAPICO. La proportion de FeO (existant comme $FeO.Fe_2O_3$) est de 21 - 22% (correspondant à 68% environ de magnétite, voir infra partie II),

ses grains sont cubiques, de taille 0,2 - 0,8 µm.

(iv) NP12 : ressemblant à la poudre MAPICO-Black, cette poudre noire, fine, est produite par la Société Pyral (France). Dans mes expériences, je n'ai pas détecté de différence significative entre ces deux dernières poudres.

(v) γ21D : un autre produit de Pyral, cette fine poudre brun-jaunâtre est ma source de maghémite.

Les substances suivantes proviennent de la maison PROLABO :

(vi) Aluminium : poudre très fine

(vii) Charbon actif : poudre très fine

(viii) Perchlorate de potassium : Poudre de gros grains

(ix) Hydroxyde de potassium : petites pastilles.

En outre, pour fabriquer un échantillon, je me suis servi des substances suivantes:

- eau déminéralisée, pour tous mes échantillons sauf celui de la dernière réduction;

- alcool à brûler, pour l'échantillon de la dernière réduction.

b) Préparation de l'échantillon

Pour bien disperser la substance magnétique (MAPICO-Red, MAPICO-Black, NP12 ou γ21D) dans le kaolin, j'ai mélangé ces deux poudres selon la proportion voulue (après pesée préalable), en écrasant soigneusement les amas, mais pas les grains. Après avoir obtenu un mélange

bien homogène, j'y ai ajouté les autres poudres ingrédients et encore une fois je les ai mélangées (pour ajouter l'hydroxyde de potassium, le cas échéant, j'ai dissous d'abord des pastilles d'hydroxyde dans une petite quantité d'eau - déminéralisée - puis versé la solution sur le mélange). Peu à peu, j'ai ajouté de l'eau à ce deuxième mélange tout en le remuant doucement. J'ai comprimé à la main ce dernier mélange dans un moule en laiton pour obtenir une carotte de 7 cm de long et de 1,6cm de diamètre. Je l'ai séchée soit dans une étuve à 40°C, soit à l'air libre à la température ambiante.

Pour l'étude de l'oxydation, la concentration de la poudre magnétique dans l'échantillon peut atteindre 20% de la masse totale, car le produit attendu, l'hématite, n'est que très faiblement magnétique. Exprimée en volume de l'échantillon, la concentration de l'hématite est environ 10% parce que sa densité est deux fois plus grande que celle des autres ingrédients. Nous pouvons présumer, dans ces conditions, que ses grains sont assez éloignés les uns des autres, et l'interaction entre eux négligeable. Dans l'étude de la réduction, la concentration des grains magnétiques dans l'échantillon est encore dix fois plus faible, ce qui correspond à peu près aux concentrations ordinairement rencontrées dans la nature.

Les grains des substances magnétiques dont je me suis servi sont des monodomaines (ou pseudo monodomaines). Avec ces grains monodomaines au départ, j'ai effectué une réaction, oxydation ou réduction. Je n'ai

pas observé d'effet polydomaine dans le produit final de mes expériences. Par contre, il y avait des cas où l'effet superparamagnétique s'est manifesté significativement. Mais je n'ai fait aucune expérience spéciale pour l'étudier de plus près.

PARTIE II : LES EXPERIENCES

1. ETABLISSEMENT DES COURBES CARACTERISTIQUES DE L'HEMATITE ET DE LA MAGNETITE 31

2. LES EXPERIENCES DE REDUCTION DE L'HEMATITE EN MAGNETITE 33

A. Première tentative, sans adjonction de substance réductrice 33

B. Extériences semblables répétées sur un autre échantillon, toujours dépourvu de substance réductrice 40

C. Emploi d'un réducteur 46

3. LES EXPERIENCES D'OXYDATION DE LA MAGNETITE EN HEMATITE 65

A. Première tentative 65

B. Expériences identiques répétées sur d'autres échantillons 67

C. Emploi d'un oxydant 71

D. Oxydation de la magnétite à température moins élevée 80

E. Effet du perchlorate de potassium sur MAPICO-Red 84

F. La maghémite 88

1 - ETABLISSEMENT DES COURBES CARACTERISTIQUES DE L'HEMATITE ET DE LA MAGNETITE

Puisque l'hématite n'est pas fortement magnétique, il est parfois nécessaire d'utiliser un échantillon où la concentration de l'hématite est assez grande. Pour juger de l'effet de la concentration, j'ai préparé plusieurs échantillons dont la concentration en hématite dispersée dans du kaolin varie de l'un à l'autre. Je n'ai pris que les concentrations suivantes : 10, 25, 40, 50, 60, 75 et 100% d'hématite. J'ai mesuré l'aimantation en champs forts (jusqu'à 9500 œ) et tracé les cycles d'hystérésis, aussi bien que la susceptibilité initiale à la température ambiante en champ faible (moins de 20 œ). Le tableau 1 montre les valeurs des quelques grandeurs principales mesurées, et les figures 1 et 2 les courbes des deux cas extrêmes (concentrations 10% et 100% d'hématite). (Note : à 9500 œ l'hématite n'a pas atteint la saturation. Comme valeur de H_c j'ai pris la valeur du champ pour laquelle la courbe coupe l'axe des abscisses en décrivant le cycle après être passée par 9500 œ, sans avoir atteint la saturation). Les différences d'un cycle à l'autre sont petites et paraissent aléatoires, et l'on peut penser qu'elles sont dues aux erreurs expérimentales.

J'ai mesuré aussi la susceptibilité initiale en fonction de la température d'un échantillon d'hématite pure, et d'un autre qui contient seulement 10% d'hématite et dans lequel j'ai ajouté un petit peu (1,5%) de perchlorate de potassium ($KClO_4$), ce qui explique peut-être

l'élargissement de la base du pic caractéristique près du point de Curie (figures 3a et 3b). La figure 3c montre la diminution thermique d'une aimantation thermorémanente totale de l'hématite pure, non dispersée.

Dans le cas de la magnétite, je n'en ai besoin que d'une petite quantité (moins de 1%) dans mes échantillons, sauf pour les expériences d'oxydation, où le produit final attendu est de l'hématite. Dans ces expériences, j'ai mesuré l'aimantation de l'échantillon seulement dans l'état final, l'aimantation de l'état initial étant trop forte pour les appareils. Aussi je n'ai pas fait de mesure d'une série d'échantillons dont la concentration de magnétite varie beaucoup comme dans le cas de l'hématite. Les figures 4 et 5 montrent les cycles d'hystérésis d'un échantillon de magnétite. Puisque la magnétite atteint la saturation sous un champ inférieur à 9500 oe, on voit bien les aimantations à saturation et les champs coercitifs. Le tableau 2 donne la valeur des grandeurs principales. La figure 6 décrit la susceptibilité en fonction de la température.

Pour les échantillons de magnétite, je me suis servi de la poudre dite "MAPICO-Black" (produit fabriqué par la maison MAPICO; par exemple les figures 4 et 5), et de la poudre dite "NP12" (produit de la Société Pyral; par exemple la figure 6). Dans mes expériences je n'ai détecté aucune différence importante entre ces deux poudres. D'après MAPICO, il y a 21% de masse de FeO dans MAPICO-Black. Me basant sur ce chiffre, j'ai fait le calcul suivant :

La formule de la magnétite, Fe_3O_4, peut se décomposer en FeO et Fe_2O_3 :

$$FeO + Fe_2O_3 \longrightarrow Fe_3O_4$$

avec :

$$\frac{m_{FeO}}{m_{Fe_3O_4}} = \frac{72}{232} \neq \frac{21}{68}$$

donc, à 21 g de FeO dans 100 g de poudre correspondent 68 g de Fe_3O_4. Dans 100 g de poudre il y a donc 32 g d'une substance différente de la magnétite. Il est probable qu'il s'agisse principalement d'hématite. Magnétiquement, dans MAPICO-Black l'hématite est négligeable devant la magnétite. Les valeurs pour la magnétite dans le tableau 2 sont obtenues à l'aide de cette hypothèse.

Dans la suite, pour l'identification de la magnétite et de l'hématite, je me servirai des données des figures 1-6 et des tableaux 1 et 2.

2 - LES EXPERIENCES DE REDUCTION DE L'HEMATITE EN MAGNETITE.

A - Première tentative, sans adjonction de substance réductrice.

Dans des expériences précédentes (Tan Ik Gie, 1979), j'ai montré que la chauffe sous vide d'un échantillon d'hématite ne conduisait qu'à une réduction en surface (seule la surface prenait la couleur noire de la magnétite,

le corps de l'échantillon restant rouge). Un premier problème à résoudre est donc d'accroître le rendement de la réduction. Dans une première série d'essais (présentés partie A et partie B), j'ai tenté d'augmenter la proportion de substance réduite sans adjonction aucune d'un corps réducteur auxiliaire, en augmentant simplement la porosité de l'échantillon (par adjonction de bicarbonate de soude) et sa surface apparente (en pratiquant des incisions sur son pourtour).

Pour apprécier l'effet de ces modifications purement physiques apportées à la structure de l'échantillon, j'ai suivi l'évolution :

- de la capacité d'acquisition des divers types d'aimantations (aimantation induite, aimantation rémanente isoterme (ARI), aimantation rémanente cristalline (ARC), aimantation rémanente visqueuse (ARV), aimantation thermorémanente (ATR))

- des courbes de décroissance thermique de ces aimantations.

Pour effectuer la première expérience, j'ai préparé un échantillon d'hématite de la manière suivante : tout d'abord j'ai chauffé une quantité d'hématite à 513°C à l'air, ce qui permet,sans la transformer, de la stabiliser et d'éviter ainsi toute modification lors de chauffes ultérieures à température plus basse (ceci afin de pouvoir étudier l'ARV de l'hématite à différentes températures avant de la transformer en magnétite). A partir de cette quantité d'hématite j'ai fabriqué un échantillon

(échantillon R1) dans lequel j'ai ajouté du bicarbonate de soude pour le rendre poreux. Plus précisément cet échantillon a la composition suivante :

MAPICO-Red (hématite)	3,251 g
Kaolin	15,185 g
bicarbonate de soude	1,355 g
silicate de soude	0,420 g
silice	0,567 g
eau	

De plus j'ai pratiqué des incisions sur sa surface.

a) Acquisition de l'ARV

J'ai chauffé l'échantillon à 406°C à l'air, en champ nul. Quand la température de l'échantillon a atteint cette température j'ai appliqué un champ de 10 œ et mesuré l'aimantation induite

$$\sigma_{ind} = 1,20 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

Coupant le champ, j'ai mesuré l'aimantation rémanente isotherme

$$\sigma_{ARI} = 0,120 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

J'ai appliqué de nouveau le champ, laissé l'échantillon sous champ, mesuré l'évolution de l'aimantation induite au cours du temps, tout en maintenant la température constante. La figure 7 montre le résultat.

Au bout de quatre heures, j'ai coupé le champ et mesuré l'aimantation rémanente : c'est l'ARV + l'ARI mesurée à la température d'acquisition :

$$\sigma_{ARV} + \sigma_{ARI} = 0,465 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

Puis j'ai laissé l'échantillon refroidir en champ nul. A la température ambiante, j'ai trouvé :

$$\sigma_{ARV} + \sigma_{ARI} = 0,416 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

b) Diminution thermique de l'aimantation rémanente

J'ai chauffé l'échantillon par paliers successifs de température ,à l'air, en champ nul. A chaque palier, j'ai mesuré son aimantation rémanente. La figure 8 montre comment elle diminue.

J'ai mesuré la susceptibilité initiale de l'échantillon à la température ambiante :

$$\chi = 97 \times 10^{-6} \text{ uem/g,œ}$$

nous voyons qu'il s'agit toujours d'hématite.

c) Acquisition de l'ARC, et sa diminution thermique

Pour transformer l'hématite en magnétite, il me fallait chauffer l'échantillon sous vide. Alors, j'ai fait marcher la pompe à vide pendant quelques heures. Avec la pompe toujours en marche, j'ai chauffé l'échantillon sous vide, à 404°C en champ nul. A cette température, il porte encore une aimantation rémanente :

$$\sigma_{rem} = 0,061 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

Puis j'ai appliqué un champ de 10 œ , mesuré l'aimantation induite :

$$\sigma_{ind} = 1,19 \times 10^{-3} \text{ uem/g,}$$

coupé le champ et mesuré l'aimantation rémanente :

$$\sigma_{rem} = 0,158 \times 10^{-3} \text{ uem/g,}$$

appliqué de nouveau le champ, et mesuré l'évolution de l'aimantation induite au cours du temps, tant que l'échantillon est sous champ. Au bout de quatre heures, j'ai coupé le champ, puis la chauffe. A la température ambiante j'ai mesuré l'aimantation rémanente :

$$\sigma_{rem} = 0,438 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

Elle n'est pas différente de l'ARV + ARI acquise précédemment. J'ai réchauffé l'échantillon à la même température (404°C), puis appliqué de nouveau le champ (10 œ), et mesuré l'aimantation induite au cours du temps, pendant 3,5 heures, l'échantillon restant toujours sous champ. Au bout de ce temps, j'ai coupé le champ et mesuré l'aimantation rémanente à la température :

$$\sigma_{rem} = 0,486 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

A la température ambiante, l'aimantation rémanente est :

$$\sigma_{rem} = 0,535 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

La figure 9 montre l'évolution au cours du temps de l'aimantation induite à 404°C dans les deux expériences successives.

Après ces deux chauffes, j'ai mesuré la diminution thermique de l'aimantation rémanente acquise. La figure 10 en donne le résultat.

Comparons les figures 8 et 10. Pendant la chauffe à l'air, sous champ, l'hématite a acquis une ARI + ARV au cours du temps, sans transformation minéralogique. Par contre, au cours d'une chauffe sous vide, nous avons espéré avoir une transformation d'une part de l'hématite en magnétite, et en conséquence, obtenir une aimantation nettement plus grande, parce que l'ARC de la

magnétite produite dans la transformation doit évidemment être plus grande que l'ARI + ARV qu'acquérait l'hématite perdue (l'hématite restante a toujours acquis une ARI+ARV). En effet, l'aimantation rémanente acquise dans la chauffe sous vide est un petit peu plus grande. Mais est-ce qu'elle se comporte différemment? Dans les figures 8 et 10, les courbes sont normalisées, et permettent de comparer directement les changements relatifs d'aimantation correspondant aux deux expériences. Nous voyons que les caractéristiques de la courbe de la figure 10 ne sont pas très différentes de celles de la figure 8. Sans doute y-a-t-il trop peu d 'hématite transformée en magnétite, et l'aimantation rémanente acquise dans les deux dernières chauffes est une pure ARV (ou ARV + ARI) comme lors de la chauffe préliminaire opérée à l'air.

J'ai répété la même expérience, mais à une température plus élevée : 482°C (toujours sous vide). La figure 11, courbe (1) présente le résultat. Après cette chauffe, j'ai mesuré la susceptibilité initiale à la température ambiante :

$$\chi = 153 \times 10^{-6} \text{ uem/g,œ}$$

Cette valeur est déjà plus grande que celle que l'on avait précédemment (97×10^{-6} uem/g,œ). Mais la susceptibilité initiale de la magnétite est plus de 500 fois plus grande que celle de l'hématite,donc seulement un millième de la quantité initiale d'hématite est transformée, si le changement représente cette transformation. Aussi j'ai rechauffé à nouveau l'échantillon à la même température (482°C); le résultat est représenté

par la courbe (2) dans la figure 11.

L'aimantation induite n'ayant pas beaucoup augmenté dans cette nouvelle chauffe, j'ai réchauffé l'échantillon à une température encore plus élevée : 520°C La courbe (3), figure 11, représente le résultat. Ensuite j'ai mesuré la diminution thermique de l'aimantation rémanente acquise, et donné le résultat dans la figure 12.

Pour mesurer l'ARV de l'hématite à une température élevée, j'ai chauffé l'échantillon à 600°C : c'est au-dessus du point de Curie de la magnétite, mais au-dessous de celui de l'hématite. Ainsi, la seule aimantation mesurée est celle de l'hématite même si la magnétite est présente. La figure 13 montre l'évolution de l'aimantation induite, sous vide, sous un champ de 10 œ, à cette température; et la figure 14 la diminution thermique de l'aimantation rémanente (ARI + ARV) (600°C; 10œ, 5 hrs)).

d) Susceptibilité initiale en fonction de la température.

Après toutes les chauffes décrites ci-dessus j'ai mesuré la susceptibilité en fonction de la température, dont la figure 15 présente le résultat, montrant bien que de la magnétite est produite (comparer avec la courbe de la magnétite, figure 6). Mais, la valeur à la température ambiante :

$$\chi = 3{,}28 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

montre que seule une petite fraction, moins de 7%, de la

quantité initiale d'hématite s'est transformée en magnétite (tableau 2).

e) ATR

J'ai chauffé l'échantillon à 650°C, sous vide, en champ nul. Quand il a atteint cette température, j'ai appliqué un champ de 10 œ. Tout en maintenant le champ constant, j'ai réduit le courant de chauffe de façon que la température baisse à 610°C. Quand l'échantillon est arrivé à cette dernière température, j'ai coupé le champ puis la chauffe, afin que l'échantillon refroidisse en champ nul. Ainsi, il a acquis une ATR (650-610°C; 10 œ). La diminution thermique de cette ATR est présentée dans la figure 16.

Dans les figures 14 et 16, au début la courbe monte : $\frac{\sigma}{\sigma_0} > 1$. Sans doute subsiste-t-il au cours du refroidissement un champ parasite non compensé, dans le sens opposé à celui du champ appliqué, donnant une ATR inverse.

A la fin de toutes ces opérations, l'intérieur de l'échantillon est resté rouge, et seules la surface et les incisions ont noirci, ce qui est bien en accord avec les résultats de l'étude magnétique.

B - <u>Expériences semblables répétées sur un autre échantillon, toujours dépourvu de substance réductrice</u>

La réduction de l'hématite en magnétite de l'échantillon précédent n'a eu lieu que sur la surface

et les incisions. Aussi, afin d'obtenir une réduction plus poussée, j'ai préparé un autre échantillon (échantillon R2) dans lequel j'ai mis du bicarbonate de soude en plus grande quantité, et sur la surface duquel j'ai fait des incisions plus profondes et percé des trous. Il a la composition suivante :

MAPICO-Red (hématite)	1,616 g
bicarbonate de soude	6,463 g
kaolin	8,079 g
eau	

J'ai supprimé le silicate de soude et la silice, parce qu'ils tendent à durcir l'échantillon trop rapidement. Après séchage, j'ai mesuré la susceptibilité initiale à la température ambiante avant toute chauffe :

$$\chi = 139 \times 10^{-6} \text{ uem/g,œ}$$

elle est plus grande que précédemment (voir tableau 1); le bicarbonate de soude, peut-il en être la cause?

J'ai chauffé l'échantillon sous vide, à 440°C en champ nul. Quand il est arrivé à ce palier de température, j'ai mesuré l'aimantation rémanente, que j'ai trouvée nulle. Puis, j'ai appliqué un champ de 10 œ et j'ai mesuré l'évolution de l'aimantation induite au cours du temps tout en maintenant la température et le champ constants. La première courbe dans la figure 17 représente cette évolution.

Au bout de cinq heures, j'ai coupé le champ et j'ai mesuré l'aimantation rémanente à 440°C :

$$\sigma = 28,6 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

Puis j'ai coupé la chauffe, laissant l'échantillon refroidir en champ nul.

A la température ambiante, j'ai mesuré à nouveau l'aimantation rémanente :

$$\sigma = 39,1 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

ainsi que la susceptibilité initiale :

$$\chi = 3,66 \times 10^{-3} \text{ uem/g,oe}$$

celle-ci a beaucoup augmenté. Mais, traduit en quantité d'hématite transformée, ceci ne représente qu'à peine 7% de la quantité initiale.

J'ai rechauffé l'échantillon à 440°C, en champ nul, et j'ai mesuré l'aimantation rémanente (acquise au cours de la chauffe précédente) à cette température:

$$\sigma = 21,2 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

Nous voyons qu'il y a une perte assez importante (25%) dans l'aimantation rémanente, pendant le refroidissement puis le réchauffement consécutif. J'ai appliqué de nouveau le champ de 10 oe et j'ai répété toutes les opérations déjà effectuées au cours de la première chauffe. Puis, j'ai encore effectué deux autres chauffes. La figure 17 montre l'évolution de l'aimantation induite pendant toutes ces chauffes.

Vers la fin de la quatrième chauffe, l'aimantation induite ne croissait plus que faiblement au cours du temps, ce qui traduit un ralentissement (puis peut-être un arrêt) de la production de magnétite. A la température ambiante, la susceptibilité initiale est devenue :

$$\chi = 3,86 \times 10^{-3} \text{ uem/g,oe}$$

on peut conclure qu'il y a un peu plus de 7% de l'hématite transformée en magnétite. La figure 18 indique les valeurs de l'aimantation rémanente mesurée à différents moments au cours du cycle des 4 chauffes successives. Nous voyons que la perte d'aimantation rémanente, mesurée à chaud, entre la deuxième et la troisième chauffe, n'est que de 10% (différence, figure 18, entre les ordonnées des points (1) et (3), deuxième chauffe), et celle entre l'avant dernière et la dernière encore un petit peu moins (9%) (différence entre les ordonnées des points (1) et (3), troisième chauffe).

Nous pouvons aussi considérer les quatre chauffes ensemble comme un processus continu, et nous avons la figure 19 représentant la croissance cumulée de l'aimantation induite, où les quatre courbes de la figure 17 sont dessinées l'une suivant l'autre chronologiquement, avec un petit ajustage pour tenir compte de la perte d'aimantation entre deux chauffes successives.

Considérant la croissance de l'aimantation induite (figure 19), de l'aimantation rémanente (figure 18) et de la susceptibilité initiale, nous arrivons à la conclusion que l'aimantation rémanente acquise est bien une ARC :

- la croissance de l'aimantation induite et de la susceptibilité initiale traduisent l'apparition de magnétite;

- la croissance de l'aimantation rémanente montre qu'en se formant la magnétite a acquis progressivement

une ARC sous l'influence du champ de 10 œ appliqué pendant toute la durée des paliers, donc à température constante.

Je n'ai pas mesuré la diminution thermique de cette ARC car l'échantillon s'est cassé avant que je puisse le faire. La réduction de l'hématite en magnétite n'a eu lieu que superficiellement : la surface est noire, mais le corps est toujours rouge. Les trous ne favorisent pas la réaction : celle-ci ne pénètre qu'à petite profondeur.

J'ai préparé un autre échantillon (échantillon R3) de même composition que le précédent. J'ai mesuré la susceptibilité initiale avant toute chauffe :

$$\chi = 112 \times 10^{-6} \text{ uem/g,œ}$$

J'ai laissé cet échantillon pendant quelques semaines à l'air. Je l'ai ensuite chauffé sous vide, à 84°C, en champ nul, pendant une heure, puis je l'ai laissé refroidir, toujours en champ nul. J'ai vérifié la susceptibilité initiale à la température ambiante :

$$\chi = 120 \times 10^{-6} \text{ uem/g,œ}$$

apparemment la chauffe ne l'a pas beaucoup modifiée. J'ai alors chauffé l'échantillon à 478°C, sous vide, en champ nul, puis j'ai répété l'ensemble des opérations et mesures identiques à celles de l'expérience précédente, en utilisant toutefois un champ plus faible (5 œ). La figure 20 montre l'évolution de l'aimantation induite en fonction du temps de chauffe. Alors que j'espérais avoir une aimantation intense, l'aimantation obtenue est faible,

et de plus, contrairement à l'expérience précédente, décroît lorsque le temps de chauffe croît. L'aimantation rémanente, elle aussi est faible; la figure 21 en montre la diminution thermique. A la fin de l'expérience, la susceptibilité initiale à la température ambiante reste également faible :

$$\chi = 185 \times 10^{-6} \text{ uem/g,oe}$$

Lorsque j'ai sorti l'échantillon de l'appareil, j'ai constaté que sa surface avait gardé sa couleur rouge, à l'exception de la partie qui était en contact du porte-échantillon, qui était devenue jaune.

J'ai préparé un troisième échantillon de même composition (échantillon R4), dont la susceptibilité initiale à la température ambiante avant toute chauffe, vaut :

$$\chi = 148 \times 10^{-6} \text{ uem/g,oe}$$

Après une préchauffe à 125°C, sous vide, pendant deux heures, elle n'a pratiquement pas changé :

$$\chi = 142 \times 10^{-6} \text{ uem/g,oe}$$

J'ai à nouveau répété les expériences précédentes avec ce nouvel échantillon : j'ai tout d'abord opéré une chauffe à 416°C sous vide en appliquant un champ de 5 oe; la figure 22 est relative à cette chauffe. Nous voyons qu'au début l'aimantation induite augmente; puis elle descend, d'abord rapidement, puis très lentement. Après six heures de chauffe, j'ai arrêté les mesures, laissé l'échantillon refroidir en champ nul, et mesuré la susceptibilité initiale à la température ambiante :

$$\chi = 584 \times 10^{-6} \text{ uem/g,oe}$$

donc, moins de 1% de l'hématite a été transformée en magnétite. J'ai répété ces mesures à 460, 480 et 500°C, mais elles n'ont rien apporté de neuf. A la fin, la susceptibilité initiale à la température ambiante est tombée à :

$$\chi = 334 \times 10^{-6} \text{ uem/g,oe}$$

La surface de l'échantillon est devenue jaune, mais le corps reste toujours rouge. La couleur jaune serait due à une transformation en maghémite (Fe_2O_3 γ). Normalement la maghémite n'est pas stable au-dessus de 400°C, mais dans ce cas-ci le sodium présent a pu la stabiliser (A. Michel et G. Chaudron, 1935).

C - Emploi d'un réducteur

a) Charbon actif comme réducteur

Nous avons vu que nous n'obtenions par chauffe sous vide qu'une réduction superficielle; ni l'adjonction de bicarbonate de soude, ni l'aménagement de trous dans l'échantillon n'accroissent la réduction de manière substantielle. Ceci m'a conduit à l'idée d'incorporer un réducteur au moment de la fabrication de l'échantillon.

Comme réducteur, le carbone me semblait à priori pouvoir convenir : il ne s'évaporerait pas lors d'une chauffe sous vide au-dessus de la température de Curie de la magnétite ou de l'hématite; l'oxyde de carbone qu'il produirait dans la réaction s'évaporerait au

contraire facilement; et peut-être aurions-nous une transformation pure de l'hématite en magnétite sans effet secondaire. Avec ces considérations, j'ai essayé tout d'abord le charbon actif.

Le premier échantillon au charbon actif que j'ai préparé (échantillon R5) avait la composition suivante :

MAPICO-Black (magnétite)	0,392 g
charbon actif (PROLABO)	0,010 g
kaolin	14,567 g
eau	

Ici, j'ai fait un échantillon de MAPICO-Black afin d'étudier le comportement de la magnétite pure.

A la température ambiante, la susceptibilité initiale de cet échantillon, avant toute chauffe, était :

$$\chi = 35,7 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

Après une chauffe sous vide à 698°C, elle est devenue :

$$\chi = 22,3 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

J'ai sorti l'échantillon de l'appareil et constaté que sa surface était rose. Après l'avoir graté, j'ai observé que la couleur rose avait gagné également en profondeur. Pour en savoir plus, j'ai coupé l'échantillon, et j'ai trouvé qu'il avait un cœur encore gris, mais autour de ce cœur la substance était devenue rose. Il s'agit d'une oxydation de magnétite en hématite.

J'ai préparé un autre échantillon (échantillon R6) en utilisant une plus grande quantité de charbon actif :

MAPICO-Black (magnétite)	0,132 g
charbon actif	0,0502 g
kaolin	20,855 g
eau	

Je l'ai chauffé sous vide à différents paliers de température successivement croissante, le laissant quelques heures à chaque palier avant de le laisser refroidir à la température ambiante (toutes ces opérations sont effectuées en champ nul). Dans la figure 23, les cercles présentent l'effet de chaque chauffe sur la susceptibilité initiale à la température ambiante. Nous voyons dans cette figure, qu'au début la susceptibilité augmente, mais après avoir atteint 0,05 uem/g,œ , après la chauffe à 300°C, elle décroît. Ceci indique sans doute que les chauffes aux températures supérieures à 300°C provoquent une oxydation. La couleur de l'échantillon, légèrement rose, le confirme. J'ai coupé l'échantillon et j'ai trouvé un cœur gris entouré par une substance rose, comme dans l'échantillon précédent, avec cependant un contraste de couleur moins net, les couleurs rose et grise étant plus pâles, sans doute en raison d'une plus faible teneur en magnétite. Je me suis alors demandé s'il fallait du charbon en plus grande quantité.

Pour répondre à cette question, j'ai préparé quatre petits échantillons, chacun ayant la forme d'une pastille, de façon à pouvoir les chauffer ensemble sous vide. (Pour de longues carottes, il me faudrait les chauffer une par une, leur donnant des traitements pas tout à

fait identiques, et il me faudrait beaucoup plus de temps). Le désavantage des pastilles est que je ne peux pas mesurer leur susceptibilité initiale au magnétomètre. Chaque pastille contient la même quantité de poudre MAPICO-Black (0,016 g), mais la quantité de charbon actif varie de l'une à l'autre :

	$\frac{\text{masse de charbon}}{\text{masse de MAPICO-Black}}$
pastille I	0,62
pastille II	1,28
pastille III	1,90
pastille IV	2,91

J'ai chauffé les pastilles (ensemble) à 582°C et à 652°C sous vide. Après chaque chauffe, j'ai tracé les cycles d'hystérésis des pastilles I et IV. Les figures 24 et 25 donnent les résultats (dans ces figures, je ne présente que les courbes d'aimantation rémanente). Après la chauffe à 652°C, ils sont peu différents. Ceci veut dire que la quantité de charbon utilisée importe peu. Si l'on compare ces cycles avec le cycle obtenu pour un échantillon de MAPICO-Black non chauffé (figure 5), on constate que la chauffe à pour effet de retarder la saturation (elle se produit pour un champ de plus en plus élevé), ce qui traduit certainement une oxydation de la magnétite. Je n'ai pas fait de mesure sur les pastilles II et III, leur comportement étant sans doute intermédiaire entre ceux des pastilles I et IV.

Avec un autre échantillon, dans lequel la quantité de charbon actif est encore supérieure (échantillon R7), j'ai effectué les expériences successives suivantes :

1°) J'ai tout d'abord mesuré l'effet de chauffes successives à des températures croissantes (jusqu'à 561°C) sur la susceptibilité initiale, mesurée chaque fois après retour à la température ambiante (susceptibilité à la température ambiante en fonction de la température : triangles de la figure 23);

2°) puis, après avoir refroidi l'échantillon une nouvelle fois, depuis 561°C, j'ai mesuré sa susceptibilité, mais à chaud cette fois-ci, en fonction de la température de rechauffement; et ceci jusqu'à 534°C (cercles de la figure 26);

3°) j'ai à nouveau refroidi l'échantillon depuis cette dernière température et mesuré la susceptibilité à la température ambiante (carré situé à l'abscisse 534°C dans la figure 23);

4°) j'ai alors recommencé des mesures de la susceptibilité à chaud, à partir de 470°C jusqu'à 606°C (triangles de la figure 26);

5°) au cours de cette dernière expérience, j'ai effectué enfin deux mesures de susceptibilité à la température ambiante après chauffe aux températures de 542°C et 664°C respectivement (carrés d'abscisses correspondant dans la figure 23).

On voit sur la figure 23 que la susceptibilité

initiale à la température ambiante, après avoir augmenté jusqu'à 250 à 300°C environ, se met à décroître jusqu'à une température au moins égale à 550°C, mais qu'elle augmente ensuite après une chauffe à très haute température (680°C).

Portons maintenant notre attention sur la variation de la susceptibilité initiale, mesurée à chaud en fonction de la température. La courbe correspondant aux cercles (qui se prolonge jusqu'à 530°C) ne montre pas beaucoup de variation avec la température, en particulier pour les températures élevées contrairement à ce que l'on pourrait attendre de la magnétite (voir figure 6). Ceci est sans doute dû au fait que la croissance de la susceptibilité de la magnétite au-dessus de 500°C (que l'on constate sur la figure 6) est compensée dans notre expérience par sa diminution quantitative (il y a oxydation). (Une courbe de $\frac{\chi}{\chi_0}$ en fonction de T, χ et χ_0 étant les susceptibilités mesurées respectivement à chaud et à froid décrirait mieux la situation, voir infra les expériences sur la maghémite). La courbe correspondant aux triangles, toujours sur la figure 26, est par contre tout à fait caractéristique de la magnétite. On peut interpréter ceci aisément par un ralentissement, voire une cessation de la réaction de transformation de magnétite au cours de cette dernière expérience.

Donc, jusqu'à 560°C, le charbon actif n'a pas réagi comme on l'avait espéré, l'oxydation continuant à se réaliser comme le montrent les triangles de la figure 23. Il faut une température plus élevée pour réaliser la

réduction de l'hématite résiduelle en magnétite par le charbon actif, dans notre exemple 680°C; mais une chauffe au-dessus de la température de Curie de la magnétite ne nous intéresse pas dans ce cas-ci.

Comment se comportera la poudre de MAPICO-Red (hématite) préparée de la même manière, avec du charbon actif? pour le savoir, j'ai préparé un échantillon (échantillon R8) dont la composition est la suivante :

MAPICO-Red (hématite)	0,205 g
charbon actif	0,482 g
kaolin	19,051 g
eau	

J'ai chauffé cet échantillon sous vide à 476°C en champ nul, puis appliqué un champ de 5 oe quand il a atteint cette température, et j'ai mesuré l'évolution de l'aimantation induite, tout en maintenant le champ et la température constants. J'ai répété trois fois cette opération; la figure 27 présente le résultat des mesures (1ère, 2ème, 3ème chauffe). Après la première chauffe (courbe 1), j'ai mesuré la susceptibilité à la température ambiante :

$$\chi = 2,7 \times 10^{-3} \text{ uem/g,oe}$$

Elle est très forte comparée à celle de l'hématite pure (voir tableau 1) : l'hématite a été transformée, bien qu'en proportion très faible (5%). La deuxième chauffe a entrainé une diminution de l'aimantation induite (courbe 2), ainsi que de la susceptibilité initiale à la température ambiante :

$$\chi = 2,4 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

Pendant la troisième chauffe (courbe 3), l'aimantation induite n'a augmenté que d'une petite quantité, et seulement au début, puis elle est restée constante vers la fin.

La figure 28 montre la diminution thermique (4ème chauffe) de l'aimantation rémanente (ARC) acquise. Nous voyons que les courbes (une pour les mesures à froid, l'autre à chaud) se composent au moins de trois parties. Est-ce qu'elles représentent trois composants minéralogiques, dont l'un aurait un point de Curie de 350°C, bien que l'aimantation ait été acquise à 478°C?

Vers la fin de la désaimantation thermique, j'ai mesuré deux fois la susceptibilité initiale à la température ambiante, la première après la chauffe à 610°C, qui a donné :

$$\chi = 13,69 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

ce qui correspond à la transformation de 27% de l'hématite, la deuxième après la chauffe à 650°C, donnant :

$$\chi = 25,50 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

correspondant à une transformation de la moitié de l'hématite. La figure 29 montre le changement de la susceptibilité initiale à la température ambiante, dû aux chauffes. Après toutes ces chauffes, la surface de l'échantillon est bien grise, et une section révèle que toute la masse est grise. La figure 29 montre que le rendement de la réaction de réduction de l'hématite ne devient important que pour les hautes températures. On peut interpréter ceci en supposant que le charbon actif ne produit son

effet qu'à température élevée. Aux températures plus faibles (inférieure à 500°C) la réduction est très modérée, sans doute superficielle, et elle se produit plutôt grâce au vide qu'en raison de la présence de charbon actif.

La figure 23 montre que pour les échantillons de MAPICO-Black (magnétite) avec du charbon actif, il y a un intervalle de température où se produit une oxydation au lieu de la réduction attendue. On peut interpréter ce fait en supposant que le kaolin contient de l'oxydant. Pour le vérifier, j'ai mélangé du kaolin et du charbon actif, j'ai chauffé ce mélange sous vide à 700°C, et j'ai fait un échantillon (échantillon R9) de NP12 (magnétite) avec du charbon actif et ce mélange au lieu du kaolin brut. L'échantillon est très fragile, très cassant, mais j'ai mesuré directement la susceptibilité en fonction de la température, mesurée à chaud (figure 6). En quelques points j'ai mesuré aussi la susceptibilité à froid, représentée par les croix dans la figure 23. Le traitement semble avoir une certaine efficacité, car au-dessus de 500°C la susceptibilité reste supérieure à celle obtenue précédemment. Mais il y a cependant encore une décroissance entre 400°C et 600°C. Peut-être faudrait-il que le mélange kaolin-charbon actif soit chauffé pendant plus longtemps à 700°C.

Nous pouvons conclure que le kaolin contient un oxydant qui transforme la magnétite en hématite et que le charbon actif réagit seulement à une température élevée (supérieure à 550°C) pour réduire l'hématite en magnétite. Au cours d'une chauffe sous vide, une réduction

de l'hématite en magnétite se produit sur la surface de l'échantillon, mais elle ne gagne pas en profondeur. Donc, si l'on chauffe un échantillon de MAPICO-Red (hématite presque pure) préparé avec du charbon actif et du kaolin brut (par exemple, échantillon R8) sous vide, à une température inférieure à 550°C, la réduction superficielle est dominante parce qu'il n'y a presque plus de magnétite à oxyder dans le corps; ainsi, la susceptibilité initiale à la température ambiante augmente. Par contre, s'il s'agit de MAPICO-Black ou de NP12 (environ 70% de magnétite) l'oxydation dans le corps est dominante, ainsi on observe une baisse de la susceptibilité initiale à la température ambiante (par exemple, échantillon R7).

b) Emploi de la poudre d'aluminium comme réducteur.

Comme réducteur, nous voyons que le charbon n'est pas efficace aux températures qui nous intéressent. Une alternative est l'aluminium, mais son utilisation peut être délicate : aux températures qui nous intéressent, sous vide, dans l'état libre, on sait qu'il s'évapore, et je ne suis pas sûr qu'il ne le fera pas s'il est incorporé dans l'échantillon; en outre, il peut produire de l'hématite substituée ou de la magnétite substituée, qui peuvent rendre le problème plus compliqué. J'ai tenté quand même de l'utiliser dans les expériences qui suivent.

Tout d'abord, j'ai préparé un échantillon de MAPICO-Black avec du kaolin et une toute petite quantité de poudre d'aluminium (échantillon R10). Avant toute

chauffe, la susceptibilité initiale à la température ambiante était :

$$\chi = 36,0 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

Après une chauffe à 562°C, elle est devenue :

$$\chi = 59,4 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

Ce résultat est prometteur. Il indiquerait la réduction complète de l'hématite encore présente dans la poudre de MAPICO-Black (la susceptibilité obtenue est même supérieure à celle évaluée précédemment pour la magnétite pure, voir tableau 2).

J'ai chauffé l'échantillon à 614°C, puis je l'ai laissé refroidir jusqu'à 574°C sous un champ de 2 œ et de 574°C à la température ambiante en champ nul: il n'avait pratiquement pas d'aimantation rémanente. Ceci veut dire qu'il n'y avait pratiquement plus d'hématite dans l'échantillon. La susceptibilité initiale à la température ambiante restait pratiquement constante :

$$\chi = 58,7 \times 10^{-3} \text{ uem/g,oe}$$

Je lui ai ensuite donné une ATR (637-20°C; 1 œ), dont la diminution thermique est présentée dans la figure 30 (une courbe pour l'aimantation rémanente mesurée à la température, une autre pour les mesures à froid). Il semble y avoir deux composantes, l'une s'annulant à 550°C et l'autre à 590°C. A la fin des mesures, la susceptibilité initiale est devenue :

$$\chi = 21,1 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

Elle a diminué, ce qui signifie qu'une oxydation a eu lieu. Il est étonnant qu'après une réduction parfaite, qui semblait stable (χ restant constante après la chauffe

à 614°C), une oxydation se soit produite.

L'échantillon est cassé et met en évidence un coeur gris, entouré par une masse rose, enrobée par une pellicule grise. Ceci montre bien qu'il s'agit d'une oxydation dans l'intérieur de l'échantillon, ce qui confirme que le kaolin contient un oxydant.

J'ai pris de la masse grise pour les mesures en champs forts, dont les figures 31 et 32 montrent le résultat. Ces deux figures ne sont pas très différentes des figures 4 et 5 caractéristiques de la magnétite. Seulement, les champs coercitifs sont plus faibles et les aimantations à saturation plus petites. On peut l'expliquer en supposant qu'il y a des grains superparamagnétiques en plus grande proportion dans l'échantillon R10. La comparaison des valeurs obtenues dans les deux cas pour le rapport $\frac{\sigma_S}{\sigma_{RS}}$ corrobore cette hypothèse :

magnétite pure (figures 4 et 5) : $\frac{\sigma_S}{\sigma_{RS}} = 3,95$

échantillon R10 (figures 31 et 32) : $\frac{\sigma_S}{\sigma_{RS}} = 8,45$

Pour supprimer l'oxydant, j'ai préparé comme précédemment : j'ai mélangé 1 gramme d'aluminium en poudre, 20 grammes de kaolin et de l'eau. J'en ai fait une carotte que j'ai chauffée sous vide à 500°C pendant quelques heures, puis pulvérisée. J'ai ensuite fait un échantillon (échantillon R11) de composition suivante :

MAPICO-Red	0,155 g
aluminium	0,175 g
poudre de kaolin traité	13,438 g

L'échantillon avait une susceptibilité initiale à la température ambiante :

$$\chi = 1,05 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

qui est déjà dix fois plus grande que la valeur normale pour l'hématite (voir tableau 1). Probablement l'aluminium a-t-il réagi avec l'hématite en présence de l'eau.

J'ai chauffé l'échantillon sous vide à 90°C sous un champ de 2 œ. Comme l'aimantation induite était faible et constante, j'ai augmenté la température jusqu'à 360°C. Même à cette température l'aimantation induite n'augmente que très faiblement. A 436°C j'ai observé à nouveau une faible augmentation. Finalement, j'ai poussé la température à 478°C et l'aimantation induite s'est mise à croître plus rapidement. Après sept heures de chauffe elle a atteint :

$$\sigma_{ind} = 88,0 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

A ce point, j'ai coupé le champ et mesuré l'aimantation rémanente à la température :

$$\sigma_{rem} = 47,7 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

J'ai coupé la chauffe, laissant l'échantillon refroidir en champ nul. Mesurée à la température ambiante, l'aimantation rémanente prend la valeur suivante :

$$\sigma_{rem} = 74,8 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

J'ai répété la chauffe à 478°C, et l'aimantation induite s'est saturée à la fin de cette seconde chauffe. La figure 33 présente l'évolution de cette aimantation induite,

et la figure 34 la diminution thermique de l'ARC acquise (chauffe poursuivie jusqu'à 570°C). Après cette troisième chauffe, j'ai refroidi l'échantillon en présence du champ de 2 œ et il a ainsi acquis une ATR (570-20°C; 2 œ), dont je peux comparer la décroissance thermique (figure 35; 4ème chauffe) à celle de l'ARC.

La susceptibilité mesurée à la température ambiante après les deux chauffes à 478°C est restée à peu près constante :

$$\chi = 17,7 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

Mais après la troisième chauffe (à 570°C) effectuée pour observer la décroissance thermique de l'ARC, elle a augmenté :

$$\chi = 20,7 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

puis elle est restée constante à cette valeur pendant la chauffe effectuée pour observer la décroissance thermique de l'ATR. Après une nouvelle chauffe (la 5ème), effectuée pour mesurer la susceptibilité initiale en fonction de la température (dont la figure 36 montre le résultat, laissant apparaître clairement le pic caractéristique de la magnétite), j'ai trouvé :

$$\chi = 13,9 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

à la température ambiante.

A la fin de ces expériences, toute la masse de l'échantillon est d'un gris homogène, ce qui semble indiquer que la réduction s'est opérée uniformément dans l'ensemble de l'échantillon. La réduction semble donc se produire de manière efficace avec l'aluminium. Mais

pourquoi de nouveau une oxydation (que montre la décroissance de χ) s'est-elle produite au cours de la dernière chauffe?

Avec la même poudre de kaolin traité à l'aluminium, j'ai fait un autre échantillon (échantillon R12) augmentant cette fois-ci la quantité relative d'aluminium. Plus précisément, la composition était :

MAPICO-Red (hématite)	0,674 g
aluminium	1,497 g
kaolin traité	15,575 g
eau	

J'en ai fait une carotte et deux pastilles, réservant une pastille pour les mesures en champs forts sur la substance non chauffée.

J'ai chauffé l'autre pastille et la carotte par paliers successifs de température, sous vide, sous un champ de 2 œ, afin qu'une ARC soit acquise. Après chaque palier, j'ai refroidi en champ nul et mesuré la susceptibilité initiale à la température ambiante, dont la figure 37 montre le résultat. Nous voyons que cette susceptibilité ne change pas beaucoup jusqu'à la chauffe à 400°C. A 470°C, elle croît beaucoup, puis elle diminue avant de croître énormément jusqu'à la température maximale atteinte, égale à 610°C.

J'ai observé aussi l'aimantation induite qui restait presque constante pendant la chauffe au-dessous de 400°C. Pendant les chauffes à 470°C, elle augmentait et diminuait alternativement. Ce comportement bizarre

peut être causé par une fuite du dispositif à vide.

Pour désaimanter l'échantillon porteur d'une ARC, je l'ai chauffé par paliers successifs jusqu'à 608°C (deuxième chauffe). C'est après cette dernière température que j'ai trouvé que la susceptibilité initiale avait beaucoup augmenté (dernier point dans la figure 37).

Après toutes ces chauffes, l'échantillon, bien gris à l'intérieur, est devenu rougeâtre à la surface, ce qui semble confirmer l'existence d'une fuite dans le dispositif à vide. Les figures 38 et 39 présentent les cycles d'hystérésis de l'échantillon avant toute chauffe (mesurés sur la pastille réservée à cette intention) et après plusieurs chauffes. La formation de magnétite est évidente (augmentation des aimantations à la saturation, diminution des champs nécessaires à la saturation et des champs coercitifs).

L'aluminium s'est probablement oxydé par contact avec l'eau (et l'air) formant une couche d'alumine autour de ses grains et la rendant ainsi moins efficace. Pour éviter cet effet, j'ai remplacé l'eau par l'alcool dans la fabrication d'un échantillon de composition suivante (échantillon R13) :

MAPICO-Red (hématite)	0,758 g
aluminium	1,751 g
kaolin traité	15,091 g
alcool	

J'ai fait deux pastilles et une carotte. Gardant l'une des pastilles en réserve, j'ai chauffé l'autre avec la

carotte à 432°C sous vide, sous un champ de 1 oe. La figure 40 montre l'évolution en fonction du temps de l'aimantation induite au cours d'une série de trois chauffes. Au bout de la deuxième chauffe, j'ai vérifié la susceptibilité initiale à la température ambiante :

$$\chi = 61,7 \times 10^{-3} \text{ uem/g,oe}$$

qui est plus grande que dans l'expérience précédente. Après la dernière chauffe, l'ARC acquise, elle aussi était plus grande que celle obtenue précédemment :

$$\sigma_{rem} = 115,4 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

La figure 41 présente la diminution thermique de cette ARC (4ème chauffe).

Après chauffe à 690°C, j'ai trouvé que la susceptibilité initiale à la température ambiante a augmenté :

$$\chi = 77,5 \times 10^{-3} \text{ uem/g,oe}$$

Mais j'ai trouvé aussi que le porte-échantillon est devenu magnétique.

J'ai sorti l'échantillon et fait un essai avec le porte-échantillon seul. J'ai observé que ce dernier est faiblement magnétique, sa contribution dans l'aimantation mesurée serait petite. Puis, je l'ai nettoyé et fait un autre essai. Après avoir vérifié que le porte-échantillon n'était plus magnétique, j'ai rentré l'échantillon et je l'ai chauffé à 700°C (5ème chauffe) sous vide, en champ nul. A ce palier de température, j'ai appliqué un champ de 1 œ et coupé la chauffe, laissant l'échantillon refroidir sous champ. La figure 42 présente

la diminution thermique de cette ATR (700-20°C; 1 œ) (6ème chauffe). A la fin, j'ai mesuré la susceptibilité en fonction de la température et présenté le résultat dans la figure 43. Au cours de cette dernière chauffe, j'ai mesuré en quelques points la susceptibilité initiale à la température ambiante et constaté qu'elle est pratiquement constante :

$$\chi = 43,5 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

qui n'est qu'un peu plus que la moitié de sa valeur après la quatrième chauffe mais avant le nettoyage du porte-échantillon.

La figure 41 montre une rupture de pente vers 350°C de la courbe de la diminution thermique de l'ARC qui indique la formation de deux substances; la réaction est donc plus complexé qu'une simple réduction de l'hématite en magnétite. La figure 42 (diminution thermique de l'ATR) semble le confirmer; il y a trois composants, dont un est sans doute l'hématite. Mais si l'on peut penser que la réaction de réduction a été pratiquement complète lors de la troisième chauffe conduisant à l'acquisition d'ARC (grande ARC acquise, grande susceptibilité initiale à la température ambiante), la faible intensité de l'ATR acquise lors de la cinquième chauffe (ici 0,145 uem/g pour 1 œ ; l'ATR acquise par l'échantillon 11 était 2,08 uem/g pour 2 œ - ou 1,04 uem/g par oersted - et l'on a vu que la réaction était incomplète), semble indiquer qu'une réoxydation s'est produite postérieurement à la troisième chauffe. Ceci est confirmé par la relative importance du pic de

l'hématite dans l'ATR (voir figure 42) ainsi que la baisse de la susceptibilité initiale à la température ambiante. La figure 43 (susceptibilité en fonction de la température) montre que la situation est en réalité encore plus compliquée : la susceptibilité initiale ne varie pas beaucoup au début, puis diminue graduellement après 500°C, et même à 690°C (température supérieure au point de Curie de l'hématite), elle reste plus grande que 20×10^{-3} uem/g,œ (au pic, la susceptibilité de l'hématite ne vaut que $1,5 \times 10^{-3}$ uem/g,œ - voir figure 3).

Si l'on met de côté ce dernier résultat bizarre (dû à une erreur expérimentale?), l'hypothèse semble confirmée, que l'aluminium est oxydé en présence de l'eau, ses grains se trouvant ainsi enrobés d'alumine et rendus inefficaces. L'emploi d'alcool semble éviter cette oxydation. J'ajouterai que mes expériences ont sans doute été plus complexes qu'il eût été souhaitable, en raison de l'utilisation d'une trop grande quantité d'aluminium. En effet, dans la réaction :

$$9\ Fe_2O_3 + 2\ Al \longrightarrow 6\ Fe_3O_4 + Al_2O_3$$

on a : $\dfrac{m_{Fe_2O_3}}{m_{Al}} = \dfrac{1440}{54}$

donc, pour chaque gramme d'hématite, 0,0375 grammes d'aluminium devrait suffire si la réaction se déroule parfaitement.

En conclusion générale de l'ensemble de ces expériences, on peut dire que pour effectuer une réduction

de l'hématite en magnétite dans tout le corps de l'échantillon, il faut un réducteur, non seulement pour la réaction elle-même, mais aussi pour supprimer l'oxydant qui se trouve dans le kaolin. Il vaut mieux, semble-t-il, supprimer l'oxydant préalablement. Comme réducteur, le charbon actif n'agit qu'aux températures élevées, supérieures au point de Curie de la magnétite, donc il n'est pas intéressant dans notre cas. L'aluminium réagit aux températures moins élevées. Mais, en présence de l'eau utilisée dans la préparation de l'échantillon, une oxydation de l'aluminium se produit, formant une pellicule d'alumine autour de ses grains et diminuant son efficacité. L'emploi de l'alcool pour remplacer l'eau dans la fabrication de l'échantillon peut résoudre ce problème. Il reste encore à trouver la quantité optimale d'aluminium à employer, car la présence d'une trop grande quantité d'aluminium risque d'être à l'origine de difficultés supplémentaires.

3 - LES EXPERIENCES D'OXYDATION DE LA MAGNETITE EN HEMATITE.

A - Première tentative

D'une façon similaire aux expériences de réduction de l'hématite en magnétite, j'ai fait des essais sur l'oxydation de la magnétite en hématite. J'ai commencé avec des échantillons de magnétite dispersée dans du kaolin, en ajoutant seulement du bicarbonate de soude.

Le premier échantillon (échantillon 01) avait la constitution suivante :

poudre MAPICO-Black (magnétite)	0,798 g
bicarbonate de soude	8,907 g
kaolin	9,785 g
eau	

sa susceptibilité initiale à la température ambiante avant toute chauffe était :

$$\chi = 34,4 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

J'ai chauffé cet échantillon à l'air, en champ nul, à 594°C. Quand l'échantillon a atteint cette température, j'ai appliqué un champ de 5 œ et mesuré l'évolution de l'aimantation induite au cours du temps, tout en maintenant la température et le champ constants. La courbe 1 de la figure 44 représente le résultat de ces mesures.

Après cinq heures de chauffe, j'ai laissé l'échantillon refroidir en champ nul. L'aimantation rémanente acquise, mesurée à la température ambiante est très petite:

$$\sigma_{rem} = 0,79 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

et, ce qui est surprenant, la susceptibilité initiale a augmenté :

$$\chi = 41,2 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

Pour mesurer cette susceptibilité, j'ai appliqué un champ de 10 œ et l'aimantation rémanente est devenue :

$$\sigma_{rem} = 10,7 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

L'aimantation rémanente isotherme acquise dans ce champ

est donc beaucoup plus grande que l'aimantation acquise lors de la chauffe. La courbe 1 de la figure 45 montre la diminution thermique de l'aimantation rémanente totale (ARI + aimantation rémanente acquise à 594°C).

J'ai chauffé ainsi l'échantillon jusqu'à 614°C, puis appliqué le même champ de 5 œ et mesuré à nouveau l'évolution de l'aimantation induite au cours du temps, dont la courbe 2 de la figure 44 représente le résultat. J'ai répété l'opération à 625°C (courbe 3) et à 632°C (courbe 4). Après cette dernière chauffe et le dernier refroidissement en champ nul, j'ai mesuré la diminution thermique de l'aimantation rémanente acquise, représentée par la courbe 2 de la figure 45.

Après avoir subi toutes ces chauffes, la susceptibilité de l'échantillon a largement diminué :

$$\chi = 9{,}3 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

Si l'on suppose qu'il y a eu un processus d'oxydation de magnétite en hématite, on peut déduire des données du tableau 2 qu'il reste environ 18% de magnétite non transformée. Mais la surface de l'échantillon est discrètement jaune. De la maghémite aurait-elle été produite?

B - Expériences identiques répétées sur d'autres échantillons

J'ai préparé un second échantillon identique au précédent (échantillon 02). Je l'ai chauffé à l'air, dans le gros four, à 614°C, pendant 65 heures, sous un champ de 5,12 œ. Je l'ai trouvé cassé en deux morceaux

après son refroidissement en champ nul. La cassure montre que toute la substance à l'intérieur est rouge homogène, bien qu'il y ait un produit jaune formé discrètement à la surface. J'ai mesuré la diminution thermique de l'aimantation rémanente acquise (figure 46). Après cette opération (deuxième chauffe) la susceptibilité initiale à la température ambiante a diminué considérablement :

$$\chi = 0,257 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

Elle est cependant encore trop grande pour l'hématite. J'ai mesuré la susceptibilité initiale aux différentes températures (3ème chauffe), dont j'ai présenté le résultat figure 47, où nous voyons l'apparition du pic de l'hématite à 625°C au lieu du pic de la magnétite à 540°C (comparer avec les figures 3 et 6). Mais nous voyons aussi l'apparition d'un autre pic à 300°C. Peut-il être celui de la maghémite ?

J'ai ainsi chauffé l'échantillon jusqu'à 680°C (4ème chauffe), appliqué alors un champ de 5,12 œ, puis diminué la chauffe pour atteindre le palier de 614°C. De cette dernière température, j'ai refroidi l'échantillon en champ nul. Ainsi, il a acquis une ATR (680-614°C; 5,12 œ) dont la diminution thermique (5ème chauffe) est présentée dans la figure 48) Une comparaison avec la figure 46 montre que la diminution thermique de l'ATR (680-614°C; 5,12 œ) est moins rapide que celle de l'ARC (614°C; 5,12 œ; 6,5 hrs).

Après cette dernière chauffe (la cinquième)

la susceptibilité initiale à la température ambiante a encore diminué :

$$\chi = 0,154 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

mais elle est encore trop grande pour l'hématite.

J'ai chauffé un troisième échantillon identique, à l'air, à 588°C, sous un champ de 5,12 œ. Après 64 heures de chauffe, je l'ai refroidi en champ nul. La diminution thermique (deuxième chauffe) de l'aimantation rémanente acquise est présentée figure 49. Après ces mesures, sa susceptibilité initiale à la température ambiante est beaucoup plus grande que celle de l'échantillon précédent :

$$\chi = 3,11 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

La figure 50 présente la susceptibilité initiale en fonction de la température. Comme dans le cas de l'échantillon précédent, un pic de susceptibilité apparaît aux températures moyennes. Il est centré cette fois-ci à 375°C et prend une grande importance.

J'ai chauffé un quatrième échantillon identique aux précédents (échantillon 04) à 583°C, à l'air, pendant 84 heures, sous le même champ de 5,12 œ. Au commencement du refroidissement en champ nul, j'ai laissé le four ouvert pendant quelques minutes. La diminution thermique (deuxième chauffe) de l'aimantation rémanente acquise est présentée dans la figure 51. Après cette chauffe, la susceptibilité initiale à la température ambiante est peu différente de celle obtenue pour l'échantillon précédent :

$$\chi = 2,82 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

La figure 52 présente, pour ce quatrième échantillon, la diminution thermique (4ème chauffe) de l'ATR (690-24°C; 2 œ), mesurée à chaud et à froid, montrant bien l'existence de deux composantes, l'une dont l'aimantation s'annule à 400°C environ, l'autre à 650°C. Après ces mesures, la susceptibilité initiale à la température ambiante a diminué :

$$\chi = 1{,}81 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

J'ai ensuite mesuré, à chaud et à froid, la diminution thermique (6ème chauffe) de l'ATR (690-586°C; 5,12 oe) (figure 53), que nous pouvons également comparer avec la diminution thermique de l'ARC représentée figure 51.

Après avoir mesuré la susceptibilité en fonction de la température (figure 54; 7ème chauffe), j'ai constaté que la susceptibilité initiale à la température ambiante avait encore diminué :

$$\chi = 0{,}99 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

aussi j'ai donné une nouvelle ATR totale à l'échantillon (8ème chauffe) par refroidissement depuis 700°C dans 2œ et j'ai mesuré la décroissance thermique (9ème chauffe) de cette ATR (700-24°C; 2 œ) (figure 55). Comparant les figures 55 et 52, nous voyons que l'intensité de la composante qui s'annule à 400°C a beaucoup diminué après de nouvelles chauffes à haute température. Comme nous l'avons vu, la susceptibilité initiale à la température ambiante a également diminué. Donc, nous pouvons supposer que c'est cette composante qui était responsable de la valeur relativement élevée, avant ces chauffes, de la susceptibilité initiale à la température ambiante (les figures montrent

qu'il n'y a plus de magnétite dans l'échantillon).

La courbe de variation de la susceptibilité initiale en fonction de la température, figure 54, donne la même information, peut-être de manière plus claire, sur l'existence de deux composantes. Une comparaison des figures 50 et 54 - forme des courbes et valeur à la température ambiante - confirme aussi la conclusion concernant l'affaiblissement de la composante qui s'annule à 400°C.

C - Emploi d'un oxydant

a) Sans adjonction d'hydroxyde.

Dans les expériences précédentes, l'oxydation ne donne pas uniquement de l'hématite. De plus, la réaction est très lente. Pour essayer de l'accélérer, j'ai utilisé un oxydant, dans ce cas-ci le perchlorate de potassium. J'ai préparé un échantillon dont la composition est la suivante (échantillon 05) :

MAPICO-Black (magnétite)	1,757 g
perchlorate de potassium	0,404 g
kaolin	17,363 g
eau	

J'ai chauffé cet échantillon à l'air, en champ nul au début. Mais quand le four a atteint 600°C, j'ai appliqué un champ de 2 œ, et mesuré l'aimantation induite au cours du temps, pendant six heures, puis refroidi l'échantillon en champ nul. A la température ambiante, l'aimantation

rémanente acquise :

$$\sigma_{rem} = 1,18 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

était faible. J'ai alors chauffé à nouveau l'échantillon à la même température, sous le même champ, pendant six heures. La figure 56 montre l'évolution de l'aimantation induite pendant ces deux chauffes. Au début, l'aimantation est très grande, correspondant à la magnétite dont le point de Curie est cependant inférieur à la température atteinte par le four. L'échantillon n'a donc pas atteint la température du four, à ce moment, et ne l'atteindra pas avant quarante minutes. Après quarante minutes, l'échantillon atteint la température du four, supérieure à la température de Curie de la magnétite, comme le montre la faible valeur de l'aimantation induite (qui ne décroît plus). Après une heure; l'aimantation induite croît, traduisant la production d'hématite; mais elle sature après une dizaine d'heures. La figure 57 présente la diminution thermique de l'aimantation rémanente acquise.

Ayant épuisé la poudre MAPICO-Black, j'ai utilisé dans les expériences suivantes la poudre NP12. Tout d'abord (avec l'échantillon 06) j'ai répété l'expérience précédente. La figure 58 présente la diminution thermique de l'ARC acquise à la même température, sous le même champ. Les courbes de décroissance thermique de l'ARC correspondant respectivement à la transformation de MAPICO-Black et de NP12 se recouvrent bien (figures 57 et 58) sauf pour les températures élevées (au-dessus de 500°C) où la première décroît un peu plus rapidement

que la seconde. Les ARC obtenues dans les deux cas sont de même intensité et sont petites comparées à celles obtenues auparavant sans perchlorate de potassium (figures 46, 49 et 51). Faut-il du perchlorate de potassium en plus grande quantité?

J'ai rencontré des difficultés dans les expériences effectuées avec des échantillons contenant une grande quantité de perchlorate de potassium : ils étaient très corrosifs envers le porte-échantillon du magnétomètre et se cassaient pendant la chauffe (ou pendant le refroidissement?) J'ai constitué une pâte ayant la composition suivante :

NP12 (magnétite)	3,735 g
perchlorate de potassium	3,826 g
kaolin	11,902 g
eau	

J'ai fabriqué avec cette pâte une pastille et une carotte (échantillon 07). Pour éviter que la carotte se casse, je l'ai chauffée dans le gros four par paliers successifs de température : d'abord à 208°C pendant 18 heures, puis à 254°C pendant 2 heures et finalement à 608°C pendant 72 heures. Après refroidissement durant un jour, j'ai tout de même trouvé la carotte cassée. Je l'ai reconstituée après avoir ajouté un peu de kaolin et j'ai mesuré sa susceptibilité initiale en fonction de la température (figure 59). Trois composants apparaissent : l'hématite (pic à 620°C) et deux composants dont les pics sont très proches l'un de l'autre, entre 400°C et 500°C.

b) Avec adjonction d'hydroxyde de potassium.

J'avais constaté lors des expériences précédentes que la vapeur émise par les échantillons pendant la chauffe était acide. Pour neutraliser cette acidité, j'ai ajouté dans la composition des échantillons fabriqués ultérieurement un peu d'hydroxyde de potassium. Malgré des chauffes très progressives par paliers successifs de température, les échantillons se brisaient toujours en petits morceaux. J'ai constaté que leur surface était jaune, mais les cassures et les fissures ont révélé que la masse à l'intérieur était rouge. Ne se seraient-ils pas cassés pendant le refroidissement, plutôt que pendant la chauffe?

J'ai préparé un échantillon de composition suivante (échantillon 08) :

NP12 (magnétite)	3,730 g
perchlorate de potassium	3,662 g
hydroxyde de potassium	0,388 g
kaolin	11,858 g
eau	

Je l'ai chauffé à 552°C dans le gros four sous un champ de 4,27 Œ. Au bout de 72 heures, j'ai coupé le champ, ouvert le four et puis coupé la chauffe, tout en laissant le four ouvert. A la température ambiante, l'échantillon se trouvait entier : il n'était pas cassé, ce qui montre que les échantillons précédents se cassaient à cause de la vapeur d'eau présente au cours du refroidissement. J'ai mesuré l'aimantation rémanente acquise :

$$\sigma_{rem} = 35,6 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

Cette valeur est trop grande pour correspondre à une ARC d'hématite acquise sous le champ de 4,27 œ. La figure 60 montre la diminution thermique (deuxième chauffe) de cette aimantation; celle-ci devient pratiquement nulle à 552°C, température à laquelle l'échantillon avait été chauffé sous champ. L'aimantation rémanente acquise est probablement pour l'essentiel une aimantation thermorémanente, ATR (552-20°C; H), acquise dans un champ parasite existant dans le gros four au cours du refroidissement. J'ai mesuré également la susceptibilité initiale en fonction de la température (figure 61, troisième chauffe). Le pic de la magnétite, bien reconnaissable, qui présente un maximum avant 500°C et s'annule avant 600°C, est précédé d'un pic à 350°C qui s'annule avant 500°C. Mais ce dernier n'a pas d'équivalent sur la courbe de la figure 60. La composante correspondante apparaîtrait-elle seulement pendant la chauffe dans le magnétomètre, c'est-à-dire la deuxième chauffe, après l'acquisition de l'ATR ? Enfin, au-dessus de 600°C apparaît le pic de l'hématite, ce qui prouve une certaine oxydation. Cependant l'ATR, acquise principalement par la magnétite étant incomparablement plus grande que l'ARC qu'a pu acquérir l'hématite, celle-ci ne peut être mise en évidence.

J'ai fabriqué un autre échantillon de composition similaire (échantillon 09). Apres une chauffe dans le gros four à 556°C pendant 72 heures sous un champ de 4,27 œ (première chauffe), il a acquis une aimantation rémanente :

$$\sigma_{rem} = 33,9 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

Je l'ai chauffé à nouveau pendant quelques heures à 552°C, dans le magnétomètre, pour supprimer l'ATR éventuellement acquise au cours de la chauffe précédente dans le gros four. L'aimantation rémanente après cette opération (deuxième chauffe) était :

$$\sigma_{rem} = 11,9 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

Il s'agit certainement, cette fois-ci, d'une ARC.
La figure 62 présente sa diminution thermique (troisième chauffe). La courbe décroît rapidement avant 600°C, mais comporte une partie résiduelle qui se prolonge au-delà de cette température. elle semble se composer de deux parties, l'une s'annulant avant 600°C, l'autre après 650°C. La courbe de variation de la susceptibilité initiale en fonction de la température (figure 63), pratiquement identique à celle obtenue pour l'échantillon 08, montre l'existence d'une composante qui se prolonge au-delà de 550°C et se termine avant 600°C. Par contre, la diminution thermique de l' ATR (690-20°C; 1 œ) (figure

64 ne laisse plus apparaître cette composante (disparition de la magnétite depuis la quatrième chauffe ?).

Quand j'ai sorti l'échantillon de l'appareil, j'ai constaté que la partie qui avait été en contact avec le porte-échantillon pendant les chauffes dans le magnétomètre portait des taches de couleur jaune et noire, alors qu'en dehors de ce contact la surface était rouge. Ceci montre que l'échantillon a réagi avec le porte-échantillon. Pour effectuer des mesures en champs forts, j'ai pris deux morceaux de l'échantillon, l'un à l'extrêmité qui avait été en contact avec le porte-échantillon, et l'autre à l'opposé. Les figures 65 et 66 présentent les résultats de ces mesures qui montrent bien qu'une transformation minéralogique a eu lieu sur la surface de contact par réaction avec le porte-échantillon, pendant les chauffes dans le magnétomètre, ce qui explique l'existence d'une substance dont le pic se trouve autour de 350°C dans la figure 61, mais qui est absente dans la figure 60. Nous voyons dans la figure 65 que cette substance est plus fortement magnétique que l'hématite (comparer σ_{max} dans les figures 65 et 66) et elle a de faibles champs coercitifs.

Pour répéter cette expérience, j'ai préparé un échantillon de composition suivante (échantillon 010) :

NP 12 (magnétite)	3,661 g
perchlorate de potassium	3,997 g
hydroxyde de potassium	0,491 g
kaolin	11,825 g
eau	

J'ai chauffé cet échantillon dans le gros four à 598°C,sous un champ de 3,42 œ pendant 72 heures puis je l'ai refroidi en champ nul. A la température ambiante, l'aimantation rémanente acquise était de :

$$\sigma_{rem} = 12,2 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

La figure 67 montre la décroissance thermique de cette aimantation. La courbe révèle la présence dans l'aimantation de deux composantes : la première disparait à 550°C, et serait une ATR acquise par la magnétite dans un champ parasite,la seconde ne s'annule qu'après 600°C et serait l'ARC acquise par l'hématite. La persistance de la magnétite est surprenante dans ce milieu oxydant.

La figure 68 , qui présente la variation de la susceptibilité initiale en fonction de la température, confirme l'existence de ces deux composants, et laisse apparaître en plus le troisième composant déjà repéré dont le pic se trouve à 350°C. Une comparaison des figures 63 et 68 montre que ce dernier, ainsi que la magnétite, croissent tandis que l'hématite décroît, ce qui est encore plus étonnant puisque

nous avons mis une plus grande quantité d'oxydant.

Pour tenter de comprendre ce phénomène, j'ai fabriqué un échantillon contenant du perchlorate de potassium en quantité encore plus grande (échantillon 011). Sa composition est la suivante :

NP 12 (magnétite)	3,656 g
perchlorate de potassium	5,869 g
hydroxyde de potassium	0,757 g
kaolin	11,796 g
eau	

Après la chauffe à 594°C, dans le gros four, sous un champ de 4,27 œ pendant 72 heures, l'échantillon a acquis une aimantation rémanente :

$$\sigma_{rem} = 69,1 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

Je l'ai chauffé à nouveau à 588°C dans le magnétomètre, sous le même champ de 4,27 œ pendant quelques heures (deuxième chauffe), puis refroidi en champ nul. A la température ambiante, son aimantation rémanente était :

$$\sigma_{rem} = 3,54 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

La figure 69 présente la diminution thermique (troisième chauffe) de cette aimantation rémanente qui est, sans doute, une ARC. La figure 70 présente la diminution thermique (cinquième chauffe) de l'ATR (652-598°C; 1 œ) que

nous pouvons comparer avec celle présentée figure 69 : l'ATR (652-598°C; 1 œ) décroît plus lentement avec la température que l'ARC (594°C; 4,27 œ ; 72 hrs).
La figure 71 qui présente la susceptibilité initiale en fonction de la température, confirme que le perchlorate de potassium (+ hydroxyde de potassium) est la cause de la production de la composante dont le pic se trouve autour de 350°C et qui croît aux dépens de l'hématite.
Ainsi, en employant le perchlorate de potassium pour tenter d'accroître la quantité d'hématite produite, j'ai obtenu un effet inverse (quantité d'hématite plus faible) ainsi qu'une production en plus grande quantité d'un troisième corps.

D - Oxydation de la magnétite à température moins élevée.

J'ai fabriqué un échantillon de composition suivante (échantillon 012) :

NP12 (magnétite)	3,740 g
perchlorate de potassium	3,578 g
hydroxyde de potassium	0,121 g
kaolin	12,838 g
eau	

En raison d'une panne, la première chauffe à laquelle j'ai soumis l'échantillon a été interrompue avant que celui-ci ait atteint la température de 400°C. Quand je l'ai sorti du magnétomètre, il était collé dans le porte-échantillon et j'ai été obligé de le casser en petits morceaux pour

le récupérer. Il avait pris dans toute sa masse une couleur jaune-brun. J'ai alors fabriqué un nouvel échantillon avec 0,716 g de la substance ainsi traitée (contenant donc 0,142 g de NP12 transformé) et 17,209 g de kaolin (échantillon O12'). La susceptibilité initiale à la température ambiante de ce nouvel échantillon est, après séchage :

$$\chi = 33,6 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

La figure 72 montre les courbes de variation de la susceptibilité initiale en fonction de la température, mesurée à chaud ou après retour à la température ambiante.

L'aimantation de l'échantillon cassé (échantillon O12) étant trop forte pour l'analyse, j'ai préparé un échantillon analogue (échantillon O13) mais comportant une quantité bien moindre de magnétite et de perchlorate. Sa composition est la suivante :

NP12 (magnétite)	0,719 g
perchlorate de potassium	0,761 g
hydroxyde de potassium	0,348 g
kaolin	12,838 g
eau	

J'ai chauffé cet échantillon à l'air à 312°C dans le gros four, pendant 72 heures (première chauffe). Puis j'ai mesuré comme auparavant sa susceptibilité initiale en fonction de la température, à chaud ou après retour à la température ambiante (figure 73; deuxième chauffe).

Aux températures supérieures à 500°C, les courbes des figures 72 et 73 diffèrent. Le pic de la

magnétite est de plus faible amplitude dans le second cas; ceci n'est pas étonnant puisque le second échantillon a été chauffé plus longtemps et une plus forte proportion de magnétite a pu être oxydée. Mais pourquoi ce pic est-il plus étroit et déplacé vers les faibles températures? Bornons-nous à constater qu'il se trouve ainsi en meilleur accord (du point de vue forme et position) avec le pic de la magnétite de la figure 6.

Aux températures inférieures à 500°C, les courbes sont au contraire bien superposables. La susceptibilité mesurée à chaud présente dans les deux cas un pic très net à 425°C et une petite bosse à peine perceptible à 350°C. Une bosse identique a déjà été rencontrée précédemment (voir figures 54, 61, 63, 68 et 71); elle représente sans doute le même composant dans les divers cas. Quant au pic à 425°C, nous en avons rencontré quelques uns similaires (voir figures 59, 63 et 68) à une température voisine, mais non identique (peut-être s'agit-il de la même substance).

Au cours de la deuxième chauffe, des changements minéralogiques se sont produits, comme l'indique la variation de la susceptibilité initiale mesurée à la température ambiante (de 34×10^{-3} uem/g,œ, avant la chauffe, elle reste constante pendant la chauffe jusqu'à 400°C; ensuite elle diminue avec la chauffe, elle vaut 5×10^{-3} uem/g,œ, après la chauffe à 650°C - voir figure 73). Nous voyons que dans l'oxydation de la magnétite à température moins élevée, une substance très fortement

magnétique se forme qui n'est pas stable au-dessus de 400°C. S'agit-il de la maghémite?

Pour accentuer les changements produits pendant la deuxième chauffe, j'ai chauffé l'échantillon 013 à 676°C à l'air (troisième chauffe), le laissant à cette température pendant une heure, puis je l'ai refroidi sous un champ de 1 œ. La figure 74 présente la diminution thermique de l'ATR (676-22°C; 1 œ) ainsi acquise (quatrième chauffe). Il est clair que la magnétite a disparu complètement après toutes les chauffes que l'échantillon a subies jusqu'à ce stade. Mais quels sont les composants actuellement présents? Pour le voir, j'ai mesuré à nouveau la susceptibilité initiale en fonction de la température (cinquième chauffe; figure 75). Trois pics apparaissent respectivement à 350°C, 425°C et 630°C. Le dernier est celui de l'hématite. Les deux premiers étaient déjà présents dès la seconde étape. Mais le pic à 350°C, qui n'était qu'une petite bosse devient dominant, alors que celui à 425°C est au contraire réduit à une petite bosse.

J'ai ensuite tracé les cycles d'hystérésis en champs forts (figures 76a et 76b) que nous pouvons comparer avec ceux concernant le fragment de l'échantillon 09 qui était, au cours des chauffes, au contact du porte-échantillon (figures 65a et 65b). Nous voyons que les cycles de l'aimantation induite se ressemblent bien, mais les cycles de l'aimantation rémanente sont différents. Quelle peut en être la cause?

E - Effet du perchlorate de potassium sur MAPICO-Red

Pour étudier l'effet du perchlorate de potassium sur la poudre MAPICO-Red, j'ai fabriqué un échantillon de composition suivante (échantillon 014) :

MAPICO-Red (hématite)	1,898 g
perchlorate de potassium	0,269 g
kaolin	15,169 g
eau	

Avant toute chauffe, sa susceptibilité initiale à la température ambiante était :

$$\chi = 0{,}131 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

et après une chauffe à l'air, à 685°C, dans le gros four, pendant 60 heures (première chauffe) :

$$\chi = 0{,}108 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

Après cette chauffe, j'ai mesuré la susceptibilité initiale en fonction de la température (deuxième chauffe). La figure 77 qui présente le résultat, montre qu'un seul pic apparaît, le pic caractéristique de l'hématite, mais sa base est très élargie. La figure 78 présente la diminution thermique de l'ATR (700-20°C; 1 œ) de cet échantillon (troisième et quatrième chauffes); là aussi, un seul composant apparaît. Après toutes ces chauffes, la susceptibilité initiale à la température ambiante est très peu modifiée :

$$\chi = 0{,}096 \times 10^{-3} \text{ uem/g, oe}$$

J'ai sorti l'échantillon du magnétomètre : il était d'un rouge homogène dans toute la masse. Je l'ai

alors chauffé dans le gros four, à l'air, à 744°C, pendant quelques heures, puis, en baissant de manière contrôlée le courant de chauffe, j'ai amené sa température à des paliers successifs égaux respectivement à 719°C, 690°C et 656°C, chaque palier étant maintenu durant une heure. J'ai enfin annulé le courant de chauffe, laissant le refroidissement continuer très lentement (cinquième chauffe) Sa susceptibilité à la température ambiante n'a pas été modifiée :

$$\chi = 0,097 \times 10^{-3} \text{ uem/g,oe}$$

elle a la même valeur que celle d'un échantillon sans oxydant (voir le tableau 1).

L'adjonction de perchlorate de potassium ne semble pas avoir modifié de manière significative la quantité d'hématite présente. Ceci peut à priori s'expliquer soit par l'absence totale de magnétite dans la poudre initiale, soit par une quantité trop faible de perchlorate.

Pour trouver la réponse, j'ai préparé un autre échantillon comportant une plus forte proportion de perchlorate (échantillon 015). Sa composition est la suivante :

MAPICO-Red (hématite)	3,512 g
perchlorate de potassium	1,491 g
bicarbonate de soude	1,046 g
kaolin	13,529 g
eau	

J'ai chauffé cet échantillon pendant plusieurs heures à 725°C, à l'air, dans le gros four (première chauffe), puis à 160°C pendant quelques heures (deuxième chauffe). Après ces chauffes, sa susceptibilité initiale à la température ambiante est :

$$\chi = 0,077 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

Elle est un peu plus faible que pour l'échantillon précédent. Ce résultat est en faveur de l'hypothèse expliquant l'insensibilité de celui-ci aux chauffes (susceptibilité constante) par une insuffisance de perchlorate de potassium. J'ai alors mesuré la variation de la susceptibilité initiale en fonction de la température (troisième chauffe; figure 79); elle est identique à celle concernant l'échantillon 014 (figure 77). En quelques points j'ai mesuré également la susceptibilité à la température ambiante. Les dernières mesures à la température ambiante, après les chauffes supérieures à 600°C, indiquent une augmentation de la susceptibilité initiale, donc un changement minéralogique dans l'échantillon (bien qu'il ait été chauffé préalablement à 725°C). Ce changement ne se manifeste pas sur la courbe de la susceptibilité mesurée à chaud, ce qu'il est possible d'interpréter en supposant que le pic qui lui correspondrait se trouve à température plus faible que la température à laquelle a eu lieu le changement. Dans la figure 80, qui présente la diminution thermique de l'ATR (694-20°C; 2 œ) (quatrième et cinquième chauffes) nous voyons une petite irrégularité autour de 450°C, qui pourrait constituer un témoin de ce changement

minéralogique, mais son amplitude est à la limite des erreurs expérimentales. Quand j'ai sorti l'échantillon, j'ai constaté que la partie inférieure qui avait été en contact avec le porte-échantillon, était de couleur brun-jaune à la surface, avec des taches noires; la partie supérieure restait rouge.

J'ai pris deux fractions de cet échantillon: l'une à la partie inférieure, qui avait été en contact avec le porte-échantillon ; l'autre à la partie supérieure. Sur ces deux fractions j'ai effectué des mesures en champs forts. La figure 81a présente le cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation induite de la partie supérieure, et la figure 81b celui de l'aimantation rémanente. Comparés avec ceux représentés figure 1 (a ou b), ces cycles se saturent plus lentement et leur champ coercitif est plus grand, en accord avec l'hypothèse de la présence dans la poudre MAPICO-Red d'une petite quantité de magnétite qui s'oxyderait en hématite au cours des expériences de chauffe décrites ici.

Les figures 82a et 82b montrent respectivement les cycles d'hystérésis normalisés de l'aimantation induite et de l'aimantation rémanente de la partie inférieure de l'échantillon. Nous voyons que l'aimantation induite, ou rémanente, maximale est plus grande que pour la partie supérieure de l'échantillon,et le champ coercitif plus petit. Nous pouvons en conclure que la réaction avec le porte-échantillon a produit une substance qui est plus magnétique que l'hématite et qui a un champ

coercitif plus petit. L'existence de deux composants est particulièrement visible pour le cycle représenté figure 82b. Par approximations successives on peut décomposer ce cycle en ses deux cycles élémentaires dont il constitue la somme et que montrent les figures 82c et 82d (dans ces deux figures le cycle n'est pas normalisé). Le cycle de la figure 82c ressemble bien à celui de la figure 81b (les cycles normalisés se recouvrent bien). Donc il s'agit de l'hématite. De plus, en se basant sur les résultats présentés dans ces deux figures, on peut déduire que la partie inférieure de l'échantillon contient encore 70% d'hématite qui n'est pas entrée en réaction.

Mais quel est l'autre composant? La figure 82d ne ressemble pas du tout ã la figure 5. L'aimantation spécifique à saturation de ce composant est d'ailleurs beaucoup plus petite que celle de la magnétite. Ce n'est donc pas de la magnétite. La couleur brun-jaune suggère la maghémite mais ce n'est pas une certitude.

F - La maghémite

Dans les expériences précédentes, j'ai rencontré souvent une substance de couleur jaune-brun. On peut penser qu'il s'agit de maghémite. Pour en être sûr, j'ai fait des expériences sur la poudre de maghémite dite "γ21D", fabriquée par la Société Pyral. J'ai préparé une pâte de composition suivante :

γ21D (maghémite) 0,664 g

kaolin 19,981 g

eau

avec laquelle j'ai constitué deux pastilles et une carotte (échantillon 016). Avant toute chauffe, la susceptibilité initiale à la température ambiante est :

$$\chi = 35,3 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

J'ai chauffé ensemble la carotte et l'une des pastilles par paliers successifs de température, et mesuré la susceptibilité initiale à chaque palier. En plusieurs points, j'ai mesuré aussi la susceptibilité initiale à la température ambiante après chauffe. Les courbes correspondantes (figure 83) sont assez semblables à celles présentées dans les figures 72 et 73 avec cependant certaines différences.

Au cours des expériences présentées dans ces deux figures, il y avait production d'une substance et diminution d'une autre. Nous n'obtenons pas, contrairement au cas de l'hématite (figures 3a et 3b) ou de la magnétite (figure 6), une courbe de variation thermique de la susceptibilité caractéristique d'un composant unique. Il serait pourtant intéressant de disposer d'une telle courbe pour caractériser la maghémite.

Supposons qu'il n'y ait que deux composants dans l'échantillon, dont l'un soit très faiblement magnétique par rapport à l'autre. Cette hypothèse est bonne, par exemple, s'il y a seulement de la maghémite et de l'hématite.

Soit χ la susceptibilité initiale de l'échantillon à la température T, χ_A celle du premier composant et χ_B celle du second avec :

$$\chi_A >> \chi_B$$

Soit m_A la masse du premier composant à la température T et m_B celle du deuxième, avec

$$m_A + m_B = m = \text{constante}$$

Soit χ^0, χ_A^0, χ_B^0, m_A^0, m_B^0 les valeurs des mêmes paramètres obtenues à la température ambiante après refroidissement depuis la température T. Elles sont fonction de T, comme les premières.

Soit M le moment mesuré à la température T sous le champ H. On a :

$$M = (m_A\chi_A + m_B\chi_B)\ H,$$

soit, si m_A n'est pas très petit devant m_B :

$$M = m_A\ \chi_A\ H$$

Or,

$$\chi = \frac{M}{mH}$$

donc : (1) $$\chi_A = \frac{m}{m_A}\ \chi$$

Supposons que la réaction soit interrompue pendant le refroidissement depuis la température T. On a alors :

$$m_A = m_A^0$$

et : (2) $\chi_A^0 = \frac{m}{m_A} \chi^0$

d'où, en combinant (1) et (2) :

$$\chi_A = \frac{\chi_A^0}{\chi^0} \chi$$

Pour une substance donnée, χ_A^0 est une constante :

$$\chi_A^0 = C$$

donc :

$$\chi_A = C \frac{\chi}{\chi^0}$$

La courbe de variation en fonction de la température de la susceptibilité initiale du premier composant a la même forme que la courbe de variation de l'expression $\frac{\chi}{\chi_0}$. Le tracé de la variation de $\frac{\chi}{\chi^0}$ doit donc permettre de mieux faire ressortir le composant de forte susceptibilité dans une substance à plusieurs composants de susceptibilités très différentes.

Appliquons ce principe aux courbes représentées figures 83 et 73. Nous obtenons les courbes représentées respectivement figures 84 et 85. La figure 84 montre de petites bosses ainsi qu'un pic (qui n'est pas dessiné ici complètement) situé au voisinage du pic de la magnétite, qui prend une importance plus grande que dans la figure 83. De la même façon, la figure 85 montre elle aussi plusieurs pics, dont l'un correspond cette fois-ci exactement au pic de la magnétite (voir figure 6). Les deux pics analogues (l'un situé au voisinage du pic de la magnétite, l'autre confondu avec

celui-ci) apparaissant respectivement dans les figures 84 et 85 correspondent-ils à la même substance (qui pourrait être de la magnétite incluse dans la poudre γ21D) ou à deux substances différentes? Mes expériences ne permettent pas de répondre à cette question.

J'ai tracé les cycles d'hystérésis en champs forts correspondant à l'échantillon 016, utilisant soit la pastille qui n'avait pas été chauffée (figures 86a et 86b), soit la pastille qui avait subi plusieurs chauffes (figures 87a et 87b). La différence la plus marquée entre ces deux cas, réside dans la grandeur de l'aimantation : l'aimantation induite maximale de la pastille vierge de tout traitement est plus de vingt fois plus grande que celle de la pastille cuite; il en est de même pour l'aimantation rémanente. L'aimantation (induite aussi bien que rémanente) de la pastille vierge sature plus rapidement que celle de la pastille cuite, comme on le voit dans les figures 86 et 87, mais la différence n'est pas grande (dans la figure 87a, j'ai enlevé la contribution antiferromagnétique, Tan Ik Gie 1979, ce qui réduit un peu la différence).

Ces résultats peuvent s'interpréter en supposant la transformation en hématite, au cours des chauffes, d'une grande partie de la maghémite. L'hématite étant beaucoup plus faiblement magnétique que la maghémite, l'aimantation induite maximale se trouve ainsi réduite de manière importante, mais la forme des cycles d'hystérésis subit peu de modifications car l'aimantation

de la maghémite qui subsiste reste prépondérante devant celle de l'hématite (il n'y a de modification qu'à l'extrêmité du cycle de l'induite, vers la saturation et au-delà).

J'ai préparé à nouveau un échantillon de maghémite (échantillon 017) de composition suivante :

γ21D (maghémite)	1,700 g
kaolin	18,251 g
eau	

Avant toute chauffe, sa susceptibilité initiale à la température ambiante était :

$$\chi = 36,0 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

Lors d'une chauffe à l'air à 470°C dans le magnétomètre, sous un champ de 1 œ, pendant deux heures (première chauffe), l'aimantation induite, mesurée à la température, augmentait de 26 à 51 x 10^{-3} uem/g . Après refroidissement en champ nul, j'ai mesuré à la température ambiante l'ARC acquise :

$$\sigma_{rem} = 76 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

Cette valeur est trop grande pour correspondre à une ARC acquise par formation d'hématite. Comme l'aimantation induite continuait à augmenter à la fin de la première chauffe, j'ai chauffé à nouveau l'échantillon à 474°C sous le même champ de 1 œ pendant trois heures (seconde chauffe). Pendant cette chauffe l'aimantation induite a diminué de 47 à 41 x 10^{-3} uem/g. On constate, après retour à la température ambiante, un abaissement de l'aimantation rémanente (ARC) :

$$\sigma_{rem} = 59 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

Pour interpréter cet abaissement, a priori surprenant, on peut imaginer le double processus suivant :

- transformation d'une substance A en une substance B fortement magnétique, au cours de la première chauffe;

- puis, transformation de la substance B en une substance C, moins magnétique que B, au cours de la seconde chauffe.

J'ai effectué une troisième chauffe à 565°C pendant trois heures, au cours de laquelle l'aimantation induite augmentait de 21 à 32 x 10^{-3} uem/g. La valeur de l'ARC, mesurée après retour à la température ambiante en champ nul, était :

$$\sigma_{rem} = 76 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

Elle est toujours trop grande pour correspondre à la formation d'hématite; probablement s'agit-il de l'ARC acquise par une autre substance. L'aimantation induite est plus faible qu'au cours desdeux premières chauffes, ce que l'on peut interpréter en supposant que la substance B (fortement magnétique) a une température de Curie inférieure à 565°C et donc son aimantation induite est nulle à cette dernière température. La figure 88 montre la diminution thermique de l'ARC acquise (quatrième chauffe); elle confirme que l'ARC est portée pour l'essentiel par une substance qui n'est pas l'hématite (elle disparait en effet complètement à 575°C). La figure 89 présente la susceptibilité initiale en fonction de la température

(cinquième chauffe), montrant l'existence de plusieurs composants. Après toutes les chauffes que l'échantillon a subies, sa susceptibilité initiale à la température ambiante est :

$$\chi = 3,05 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

Une comparaison de la hauteur du pic de l'hématite dans la figure 89 et dans la figure 3 permet d'estimer grossièrement à 90% le pourcentage d'hématite dans l'échantillon, dont la contribution à la susceptibilité n'est que $0,07 \times 10^{-3}$ uem/g,œ. Donc les autres composants considérés comme une substance unique (mélange) ont la susceptibilité initiale :

$$\chi \sim 30 \times 10^{-3} \text{ uem/g,œ}$$

du même ordre de grandeur que celle de la magnétite (ou de la maghémite).

J'ai préparé un nouvel échantillon de maghémite (échantillon O18) en ajoutant cette fois-ci du bicarbonate de soude :

γ21D (maghémite)	0,846 g
bicarbonate de soude	2,151 g
kaolin	18,507 g
eau	

J'ai chauffé cet échantillon à l'air dans le gros four à 580°C pendant 24 heures (première chauffe). Les figures 90a et 90b présentent les cycles d'hystérésis après cette chauffe. On constate que le cycle de la figure 90a est pratiquement identique à celui de la figure 86a, et que le cycle de la figure 90b est intermédiaire entre ceux

représentés respectivement figures 86b et 87b . Les valeurs maximales de l'aimantation sont, elles aussi, intermédiaires.

La figure 91 montre la susceptibilité initiale en fonction de la température (deuxième chauffe). Il y a une certaine ressemblance avec la courbe de la figure 84 aussi bien qu'avec celle de la figure 85, mais la position des pics est décalée. La hauteur, elle non plus, n'est pas la même. Cette fois-ci, le pic à 510°C est dominant. On peut se demander si la substance ajoutée dans l'échantillon (dans ce dernier cas, le bicarbonate de soude) ne joue pas un rôle fondamental pour déterminer la position et la hauteur des pics.

Pour tenter de répondre à cette interrogation j'ai préparé un nouvel échantillon (échantillon 019) de composition suivante :

γ21D (maghémite)	0,756 g
perchlorate de potassium	0,772 g
hydroxyde de potassium	0,442 g
kaolin	18,022 g
eau	

J'ai chauffé cet échantillon à l'air, à 568°C, pendant 72 heures, dans le gros four (première chauffe). Puis, j'ai mesuré sa susceptibilité initiale en fonction de la température (seconde chauffe; figure 92). Dans ce cas-ci, le pic à 570°C est dominant et les autres sont réduits à de petites ondulations. Au cours de cette seconde chauffe, la susceptibilité initiale à la température

ambiante ne changeait pas beaucoup (elle a légèrement diminué, ce que l'on peut interpréter par une conversion de maghémite ou de magnétite en hématite). On peut en conclure donc que l'essentiel de la réaction a eu lieu au cours de la première chauffe et que le pic à 570°C n'est pas le résultat d'une réaction avec le porte-échantillon.

PARTIE III : DISCUSSION

1. QUELQUES DIFFICULTES EXPERIMENTALES 101

A. Fuite dans le dispositif à vide 101

B. Complexité de l'interprétation des expériences d'oxydation 103

C. Présence d'une impureté oxydante dans le kaolin 105

2. EVALUATION DE L'INTENSITE DE L'ARC PRODUITE 106

1 - QUELQUES DIFFICULTES EXPERIMENTALES

A - Fuite dans le dispositif à vide

Dans les expériences de réduction opérées par simple chauffe sous vide, sans adjonction de réducteur, un début de réduction de l'hématite en magnétite se produit, limitée à la surface de l'échantillon. Mais si l'on a préalablement chauffé l'échantillon à l'air à une température T, une autre chauffe à la même température sous vide ne produira pas la réaction attendue (échantillon R1, chauffé à 404°C). P. Shive et J.F. Diehl (1977) ont observé le même phénomène, et ils en ont attribué la cause à la formation, lors de la chauffe à l'air, d'une couche d'hématite dure et résistante à la surface de l'échantillon : la réduction se produit de nouveau si l'on enlève cette couche. Dans notre cas, la réduction s'est réalisée à une température plus élevée que T (figure 15), le rendement restant d'ailleurs faible. Nous avons aussi deux cas qui paraissent étranges : les échantillons R3 et R4. Le premier avait été préalablement chauffé sous vide à 80°C et le second à 125°C. Une chauffe suivante à une température plus élevée (jusqu'à 478°C pour l'un et 500°C pour l'autre) n'a pas produit de magnétite, tandis que dans un autre échantillon, non préchauffé, la réaction s'est produite (échantillon R2, chauffé à 440°C). Lors d'une chauffe sous vide à basse température (80°C et 125°C dans notre cas) aucun changement minéralogique significatif ne semble se produire, comme le montre la constance

de la susceptibilité initiale à la température ambiante. Seule une vaporisation partielle de l'eau contenue dans l'échantillon se produit. Est-ce un manque d'eau qui empêche une réduction ultérieure? Mais l'apparition d'un produit jaune indiquerait en fait une oxydation en présence de l'eau. La décroissance, en fonction du temps de chauffe, de l'aimantation induite (figures 20 et 22) elle aussi indique une oxydation. Les préchauffes ne sont peut-être pas à l'origine de ce phénomène, qui me semblerait plutôt dû à une fuite dans le dispositif à vide. En posant cette hypothèse, on peut interpréter les figures 20 et 22 de la manière suivante. En début de chauffe, bien avant l'application du champ, une réduction se serait effectivement amorcée - la grande valeur de l'aimantation induite indique en effet la présence de magnétite. De plus, la figure 22 montre une croissance de cette aimantation induite au cours des vingt premières minutes de mesure, traduisant une continuation de la production de magnétite. Puis, après une vingtaine de minutes de mesure, une entrée d'air s'est produite, provoquant l'oxydation de la magnétite en hématite pour la majeure partie et en un produit jaunâtre (hydroxyde?) à la partie inférieure de l'échantillon entourée par le porte-échantillon sans doute à cause de la vapeur d'eau retenue par ce dernier. Dans le cas de l'échantillon R3 (figure 20), la fuite a commencé après la première mesure de l'aimantation induite.

B - Complexité de l'interprétation des expériences d'oxydation

Dans mes expériences d'oxydation de la magnétite, il y avait toujours un troisième corps produit dans la réaction. Même dans le cas le plus simple de l'échantillon O2, outre le pic de l'hématite autour de 625°C, il y a une petite bosse à une température inférieure (figure 47).

Pour essayer d'identifier les substances produites, considérons d'abord l'échantillon O13, composé de la poudre NP12, de perchlorate et d'hydroxyde de potassium et de kaolin. Après la chauffe à l'air à 312°C dans le gros four, la figure 73 montre sa susceptibilité initiale en fonction de la température; nous pouvons voir les composants plus clairement dans la figure 85. Des chauffes suivantes ont modifié l'échantillon. La figure 75 montre qu'après la cinquième chauffe, la magnétite a disparu complètement, et l'hématite a augmenté un petit peu. Mais notons en particulier le pic autour de 350°C: il n'est qu'une petite bosse dans la figure 73 (ou 85), mais il devient prédominant dans la figure 75. Donc la substance qu'il représente serait produite plutôt dans le magnétomètre que dans le gros four. L'aimantation de cette substance s'annule autour de 400°C (figure 54). A-t-elle pu se former à partir d'un métal constituant le porte-échantillon? Une comparaison des figures 52 et 55 montre que ce n'est pas le cas. Rappelons-nous que l'échantillon O4, composé de la poudre MAPICO-Black, de bicarbonate de soude et de kaolin a été chauffé plusieurs

fois dans le magnétomètre. La figure 52 montre qu'une grande partie de son ATR acquise au cours de la troisième chauffe appartient à cette substance. Mais après la neuvième chauffe, la présence de cette substance n'est presque pas décelable (figure 55) : on ne voit qu'une petite rupture dans la pente de la courbe de diminution thermique. Si elle constituait un produit de la réaction entre un métal constituant du porte-échantillon et un composant de l'échantillon, elle aurait dû augmenter en quantité avec la chauffe (ou rester constante). Est-ce de la maghémite? Le fait que son pic soit petit dans la figure 83 (et dans les autres figures qui présentent les données concernant des échantillons de maghémite : O17, O18, O19) indique que ce n'est sans doute pas le cas. Probablement s'agit-il d'un hydroxyde de fer, ou d'un hydrate d'oxyde de fer, formé en présence de la vapeur d'eau et du porte-échantillon. Dans mes expériences de réduction de l'hématite en magnétite, j'ai observé aussi un pic autour de 300°C (voir, par exemple, figure 36); mais il n'est pas certain qu'il s'agisse de la même substance.

Revenons à la figure 85 (ou 73) et considérons le pic autour de 425°C. Ce pic n'apparaît pas dans les échantillons de magnétite préparés sans perchlorate de potassium (O1, O2, O3, O4). Il apparaît très nettement dans les échantillons avec perchlorate chauffés à basse température, puis disparaît après de nouvelles chauffes à haute température (comparer les figures 72 et 73 avec la figure 75). Il est aussi présent dans les échantillons

de maghémite, même préparés sans adjonction d'aucune autre substance (échantillon 016, figures 83 et 84). Ceci ne prouve pas de manière absolue qu'il s'agisse de la maghémite. En effet, la poudre γ21D peut être initialement impure ou avoir subi une transformation lors de la chauffe.

Encore dans la figure 85, un autre pic se trouve autour de 500°C; il diminue également après de nouvelles chauffes. Son identité n'est pas claire non plus. Dans mes expériences, il est présent dans toutes les figures où apparaît le pic de 425°C. La substance qu'il représente aurait une température de Curie proche de celle de la magnétite. Les deux pics autour de 425°C et de 500°C sont-ils caractéristiques d'une même substance? Peut-il s'agir de la maghémite? Mes expériences ne me donnent pas de certitude.

C - Présence d'une impureté oxydante dans le kaolin

Dans mes expériences de réduction, j'ai rencontré l'oxydant contenu dans le kaolin comme une source de difficulté, tandis que dans les expériences d'oxydation, l'une des difficultés (outre l'apparition d'un troisième corps) réside dans le caractère incomplet de la réaction : ces deux faits semblent contradictoires. Voyons les choses d'un peu plus près, en considérant en premier lieu les expériences d'oxydation effectuées sans adjonction d'aucun oxydant. Notons tout d'abord que l'oxydation qui

s'est produite au cours de tentatives de réduction n'est pas complète non plus. Remarquons ensuite que dans les expériences de réduction, le produit attendu (la magnétite) est fortement magnétique et qu'en conséquence la quantité de substance à réduire (soit la poudre MAPICO Red, ou MAPICO-Black ou NP12) incorporée dans l'échantillon était très faible, toutes choses qui sont inverses dans les expériences d'oxydation (produit attendu, l'hématite, faiblement magnétique, donc forte quantité de substance à oxyder). En conséquence, la quantité relative d'oxydant contenue dans le kaolin est plus grande dans le premier cas que dans le second.

L'inefficacité de l'oxydation en présence de perchlorate et d'hydroxyde de potassium est peut être due à la présence d'eau (H.P. Johnson, H. Kinoshita et R.T. Merrill, 1972). Pourtant, l'oxydant (perchlorate de potassium) n'est pas inutile, comme nous l'avons vu dans le cas de l'oxydation de la poudre MAPICO-Red (échantillons 014 et 015) : il était nécessaire pour oxyder la magnétite résiduelle de la poudre. Dans le mélange MAPICO Red + kaolin, la réaction $2Fe_3O_4 + O \rightleftharpoons 3\ Fe_2O_3$ atteint un certain équilibre et l'incorporation d'un oxydant permet de déplacer la réaction vers la droite.

2 - EVALUATION DE L'INTENSITE DE L'ARC PRODUITE

Pour comparer la grandeur des diverses aimantations rémanentes, il faut rapporter les valeurs expérimentales obtenues à celles qui correspondraient à un champ

unité. Pour l'ARC, il faut en plus rapporter à l'unité de masse de la substance produite.

Pour évaluer l'ARC acquise par 1 gramme de magnétite produite dans une réaction, j'ai pris les données des échantillons R2, R8, R11 et R13. L'ARC acquise par l'échantillon R2 au cours de la chauffe à 440°C sous un champ de 10 œ pendant 23 heures était, rapportée à 1 gramme de l'hématite initialement présente (figure 18) :

$$\sigma_{ARC} = 49,3 \times 10^{-3} \text{ uem}$$

Me basant sur la valeur de la susceptibilité initiale à la température ambiante, j'ai estimé qu'un peu plus de 7% de la quantité initiale d'hématite avait été transformée en magnétite. En posant, pour simplifier, que dans la réaction :

$$3\ Fe_2O_3 \longrightarrow 2Fe_3O_4 + O$$

les masses d'hématite et de magnétite sont égales (en fait $\frac{m_{Fe_3O_4}}{m_{Fe_2O_3}} = \frac{464}{480}$),

on en déduit que pour chaque gramme d'hématite initiale 0,07 gramme d'hématite est réduite en 0,07 gramme de magnétite. Donc, 0,07 gramme de magnétite a acquis une aimantation de $49,3 \times 10^{-3}$ uem en présence d'un champ de 10 œ. En supposant qu'en champ faible l'ARC est une fonction linéaire du champ (T. Nagata et K.Kobayashi, 1958), sous 1 œ, 1 gramme de magnétite produite acquerra l'ARC suivante :

$$ARC\ (440°C;\ 1\ œ\ ;\ t) = \frac{49,3 \times 10^{-3}}{10 \times 0,07}\ uem/g$$

$$= 0,07\ uem/g$$

où t est le temps nécessaire pour la production de 1 gramme de magnétite. De la même façon, j'ai calculé l'ARC acquise par la magnétite des échantillons

R8 : ARC (476°C; 1 œ ; t) = 0,130 uem/g

R11 : ARC (478°C; 1 œ ; t) = 0,120 uem/g

R13 : ARC (432°C; 1 œ ; t) = 0,115 uem/g

L'ARC de la magnétite de l'échantillon R2 est petite par rapport aux autres. Cette différence ne peut être due au fait que la réaction se soit produite superficiellement pour l'échantillon R2, car pour l'échantillon R8 elle s'est également produite superficiellement. Les trois autres valeurs sont proches l'une de l'autre; l'accord est très bon pour une évaluation si approximative.

L'aimantation ainsi évaluée et qualifiée d'ARC est en fait la somme de l'ARC et de l'(ARI + ARV) acquise lors de la chauffe par la substance initiale restante et par la nouvelle substance. La valeur de l'(ARI+ ARV) de l'hématite est relativement faible, comme nous l'avons vu dans le cas de l'échantillon R1. Lors d'une chauffe à l'air, cet échantillon a acquis une fois revenu à la température ambiante (figure 8) :

$$(ARI + ARV)(406°C;\ 10œ\ ;\ 4\ hrs) = 0,42 \times 10^{-3} uem/g$$

ou, rapportée à 1 œ :

$$(ARI + ARV)(406°C;\ 1\ œ\ ;\ 4hrs) = 0,042 \times 10^{-3} uem/g$$

De la figure 14, nous obtenons :

$$(ARI + ARV)(600°C;\ 1\ œ;\ 5\ hrs) = 0,36 \times 10^{-3} uem/g$$

En effet, (ARI + ARV) dépend de la température d'acquisition (pour une même durée). J'ai observé, lors d'une mesure de la susceptibilité initiale de l'hématite en fonction de la température, que (mesurée à la température) :

$$(ARI + ARV)(450°C;1\ œ;\ 4\ min.) = 0,025 \times 10^{-3} uem/g$$

Elle n'augmente pas beaucoup jusqu'à 550°C. Mais après 600°C, elle croît énormément, mesurée à la température :

$$(ARI + ARV)(618°C;1\ œ;4\ min.) = 0,18 \times 10^{-3} uem/g$$

et après 640°C, elle décroît très rapidement.

Il semble ainsi que dans les conditions de mes expériences de production de l'ARC de la magnétite, l'(ARI + ARV) de l'hématite, mesurée à froid, puisse atteindre une valeur maximale de quelques 10^{-4} uem/g. L'ARC quant à elle, atteint environ 0,1 uem/g. Mais il faut tenir compte du fait qu'il y a plus de 10 fois plus d'hématite restante que de magnétite formée dans l'échantillon R2 (ainsi que dans l'échantillon R8). On a alors dans nos expériences :

$$\frac{(ARI + ARV)_{hém}}{ARC_{magn.}} = \frac{10^{-4}}{10^{-1}} \times 10 = 10^{-2}$$

L'ARC semble donc 100 fois plus importante que l'(ARI + ARV) - celle-ci est donc négligeable (dans l'échantillon R11, 36% de l'hématite est transformée en magnétite; dans R13, 100%; donc $\frac{(ARI + ARV)_{hém.}}{ARC_{magn.}}$ est encore plus petit).

L'(ARI + ARV) de la magnétite n'est pas grande non plus devant l'ARC de la magnétite. La valeur observée au cours des mesures de la susceptibilité initiale en fonction de la température de la magnétite était (mesurée à la température) :

(ARI + ARV)(300°C;1 œ;4 min.) = $5,5 \times 10^{-3}$ uem/g

et elle n'augmente pas beaucoup jusqu'à 500°C. Mais autour de 530°C elle devient neuf fois plus grande :

(ARI + ARV)(533°C; 1 œ;4 min.) = 50×10^{-3} uem/g

et elle diminue très rapidement quand la température continue d'augmenter. A température constante, l'ARV croît selon une fonction logarithmique du temps (rapidement au début, puis de plus en plus lentement). Quand l'ARC est saturée, par arrêt de la réduction, l'ARV continue à croître, mais cette croissance est négligeable. Dans nos expériences, la valeur de l'(ARI + ARV) de la magnétite ne dépasse pas 0,01 uem/g par Œrsted, mesurée à la température ambiante, soit le dixième de son ARC. L'erreur que l'on commet en ne tenant pas compte de l'(ARI+ ARV) reste donc de l'ordre de grandeur de l'erreur commise dans l'évaluation de l'ARC.

Pour évaluer l'ATR totale de la magnétite, les données des échantillons R10 et R11 nous donnent une base.

Souvenons-nous que l'échantillon R10 semblait stabilisé après la première chauffe (toutes les chauffes étant effectuées sous vide), comme le montre sa susceptibilité initiale à la température ambiante, qui valait

59×10^{-3} uem/g,œ avant comme après la deuxième chauffe. De plus, au cours du refroidissement de cette deuxième chauffe, sous champ, de 614°C à 574°C, puis en champ nul de 574°C à la température ambiante, il n'acquiert aucune ATR ce qui montre qu'il n'y avait pratiquement plus d'hématite restante. Pendant le refroidissement de la troisième chauffe, l'échantillon a acquis une ATR (637-20°C; 1 œ) qui vaut 1,20 uem/g (figure 30). Après la quatrième chauffe (décroissance thermique de l'ATR), la susceptibilité initiale à la température ambiante est modifiée (prenant la valeur 21×10^{-3} uem/g,œ), mais on ne sait pas, malheureusement, pendant quelle chauffe ce changement s'est produit.

Si nous supposons que le changement s'est produit entièrement pendant la dernière chauffe, nous pouvons considérer la valeur 1,20 uem/g comme la valeur effective de l'ATR acquise par la magnétite. Si nous supposons par contre que le changement s'est produit uniquement pendant la troisième chauffe, l'ATR mesurée correspond alors à une quantité de magnétite plus faible (soit 42% de la magnétite présente avant le refroidissement de la troisième chauffe) et en négligeant l'ATR et l'ARC de l'hématite nouvellement produite, nous trouvons :

$$\text{ATR}(637 - 20°C;\ 1\ œ) = \frac{1,20}{0,42}\ \text{uem/g} = 2,86\ \text{uem/g}$$

Il est en fait probable que l'oxydation s'est réalisée au cours des deux dernières chauffes et l'on peut seulement dire que la valeur réelle de l'ATR est comprise entre 1,20 et 2,86 uem/g (Note : me basant sur la valeur de la

susceptibilité de la magnétite donnée par le tableau 2, j'ai obtenu $\frac{21}{50}$ x 100% = 42% pour la magnétite présente; si l'on prend $\chi = 59 \times 10^{-3}$ uem/g,œ, valeur obtenue pour l'échantillon R10, on obtient $\frac{21}{59}$ x 100% = 35%).

L'échantillon R11 semblait, lui aussi, stabilisé après la première chauffe : avant et après la deuxième chauffe sa susceptibilité initiale à la température ambiante restait à peu près constante à la valeur de $17,7 \times 10^{-3}$ uem/g,œ. Pendant le refroidissement de la troisième chauffe, l'échantillon acquiert une ATR (570-20°C; 2 œ) de 2,08 uem/g (figure 35), et on constate que sa susceptibilité initiale a augmenté jusqu'à : $20,7 \times 10^{-3}$ uem/g,œ. Il est plausible de choisir la seconde valeur de la susceptibilité comme indicative de la quantité de magnétite qui a acquis l'ATR, puisque pendant la chauffe on attend assez longtemps à haute température pour être sûr que l'échantillon ait atteint la température du palier, tandis que le refroidissement dans le magnétomètre est plus rapide. L'ATR acquise par la magnétite peut donc être évaluée à la valeur suivante:

$$ATR(570\text{-}20°C;\ 1\ œ) = \frac{2,08}{2 \times 0,41}\ \text{uem/g} = 2,54\ \text{uem/g}$$

Donc l'ATR acquise par la magnétite est plus de vingt fois supérieure à son ARC.

T. Nagata et K.Kobayashi (1958), dans leur expérience de réduction de l'hématite en magnétite par l'hydrogène, ont obtenu à peu près la même valeur de l'ARC que dans mes expériences (figure 1 de leur article),

et ils ont trouvé que l'ATR était à peu près dix fois plus grande que l'ARC. L'(ARI + ARV) qu'ils ont trouvée (qu'ils ont appellée ARI) est aussi du même ordre de grandeur que celle que j'ai observée.

Mes expériences d'oxydation de la magnétite en hématite n'ont pas donné de bons résultats : des substances "parasites" se sont formées, rendant le produit impur. L'hématite n'étant que faiblement magnétique, l'aimantation des impuretés peut nous tromper dans notre évaluation des aimantations de l'hématite.

Tout d'abord, considérons l'ARC acquise par l'échantillon O1 chauffé à 632°C sous un champ de 5 œ (figure 45) :

$$\sigma_{ARC} = 16,3 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

toujours rapportée à 1 gramme de MAPICO-Black initialement présente, comprenant 0,68 grammes de magnétite et 0,32 grammes d'hématite. D'après la susceptibilité initiale à la température ambiante, nous avons estimé qu'il restait encore 0,18 grammes de magnétite non transformée après la diminution thermique de l'ARC. Alors, 0,50 grammes d'hématite produite a acquis $16,3 \times 10^{-3}$ uem d'aimantation en présence d'un champ de 5 œ ; donc, pour l'hématite :

$$\text{ARC } (632°C;\ 1 \text{ œ};\ t) = \frac{16,3 \times 10^{-3}}{0,50 \times 5} \text{ uem/g}$$

$$= 6,52 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

De la même façon, nous pouvons trouver d'après les données des autres échantillons :

O2 : $ARC(614°C;\ 1\ œ;\ t) = 1,83 \times 10^{-3}$ uem/g

O3 : $ARC(588°C;\ 1\ œ;\ t) = 2,26 \times 10^{-3}$ uem/g

O4 : $ARC(583°C;\ 1\ œ;\ t) = 2,25 \times 10^{-3}$ uem/g

O5 : $ARC(600°C;\ 1\ œ;\ t) = 1,59 \times 10^{-3}$ uem/g

O6 : $ARC(600°C;\ 1\ œ;\ t) = 1,48 \times 10^{-3}$ uem/g

O9 : $ARC(556°C;\ 1\ œ;\ t) = 4,29 \times 10^{-3}$ uem/g

O11 : $ARC(594°C;\ 1\ œ;\ t) = 1,34 \times 10^{-3}$ uem/g

Si l'on fait la moyenne de toutes ces valeurs, on trouve:

$$ARC_{moyenne} = 2,7 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

Nous voyons que la valeur de l'ARC calculée d'après les échantillons O1 et O9 est beaucoup plus grande que celle calculée d'après les autres échantillons. Nous ne voyons pas la cause de cette différence. Par contre, la petite valeur trouvée dans le cas de l'échantillon O11 s'explique bien par la production constatée d'une grande quantité d'impuretés (comparer la figure 69 avec les autres figures qui présentent la diminution thermique de l'ARC des autres échantillons), qui est à l'origine d'une erreur par excès dans l'évaluation de la quantité d'hématite produite (la quantité effective d'hématite produite étant inférieure à la quantité présumée dans le calcul). Si l'on exclut l'échantillon O11 et si l'on fait la moyenne des valeurs obtenues à partir des autres échantillons, on trouve :

$$ARC_{moyenne} = 2,9 \times 10^{-3} \text{ uem/g}$$

Dans ces expériences d'oxydation, comme dans les précédentes, la quantité qualifiée comme ARC est la somme de l'ARC et l'(ARI + ARV). L'échantillon ayant acquis cette aimantation à une température supérieure à la température de Curie de la magnétite, l'(ARI + ARV) de cette dernière est nulle. Quant à l'(ARI + ARV) de l'hématite, nous avons trouvé (voir ci-dessus le calcul avec l'échantillon R1) :

(ARI + ARV) (600°C; 1 œ ; 5 hrs) = $0,36 \times 10^{-3}$ uem/g mesurée à la température ambiante.

J'ai mesuré l'ATR totale d'un échantillon de MAPICO-Red (hématite presque pure) non dispersée et obtenu (figure 3c) :

ATR (690-24°C; 2 œ) = $14,50 \times 10^{-3}$ uem/g

Rapportée à un champ de 1 oe, l'ATR totale de l'hématite est donc $7,25 \times 10^{-3}$ uem/g. Considérons aussi les échantillons O4, O14 et O15 qui donnent comme valeur de l'ATR totale de l'hématite (toujours rapportée à un champ de 1 œ) :

O4 : $7,4 \times 10^{-3}$ uem/g

O14 : $8,0 \times 10^{-3}$ uem/g

O15 : $8,7 \times 10^{-3}$ uem/g

Ici aussi, les valeurs données par O4, O14 et O15 me semblent trop grandes, sans doute à cause de la présence de l'impureté. La valeur qui me paraît la meilleure pour l'ATR totale acquise par l'hématite en présence d'un champ de 1 œ, est donc $7,25 \times 10^{-3}$ uem/g.

Brièvement, nous pouvons conclure que pour l'hématite, l'ATR totale est à peu près deux fois plus grande que l'ARC, et l'(ARI + ARV) est un dixième de l'ARC.

T. Nagata et K.Kobayashi (1958) ont trouvé que l'ARC acquise par la magnétite se comporte de la même manière que l'ATR totale dans sa diminution en champs alternatifs ainsi que dans sa diminution thermique. Je n'ai fait aucune expérience en champs alternatifs. Mais les figures 34 et 35 montrent bien, dans le cas de l'échantillon R11, la ressemblance entre l'allure de la diminution thermique de l'ARC acquise par la magnétite et celle de la diminution thermique de son ATR, que les mesures soient effectuées à chaud ou à froid. Pour l'hématite, il est difficile de se livrer à la même comparaison entre ATR et ARC parce que l'impureté dans les échantillons acquiert une aimantation importante. On peut néanmoins comparer la diminution thermique de l'ATR totale de la poudre MAPICO-Red (hématite pure; figure 3c) avec la diminution thermique de l'ARC de l'échantillon 06 (figure 58, courbe des mesures à chaud) et voir une bonne ressemblance. Pourtant, il faut noter, dans le cas de nos expériences une circonstance particulière pouvant prêter à confusion. Nous constatons, en effet, que l'ATR (652-598°C; 1 œ) (figure 70) ressemble mieux à l'ATR totale qu'à l'ATR(650-610°C; 10 œ) (figure 16). Ceci est lié à une répartition particulière des températures de blocage dans la population des grains magnétiques (répartition caractérisée notamment par la très faible fréquence

des températures de blocage basses). Pour cette répartition particulière, l'ARC (590°C; 1 œ ; t) par exemple, ressemble autant, et pour cause, à l'ATR partielle : ATR (650-590°C; 1 œ) qu'à l'ATR totale. Mais ceci n'est qu'une coïncidence fortuite et ne saurait constituer une loi générale.

J'ai montré dans la partie introductive que, d'un point de vue théorique, une (ARI + ARV) acquise à la température T_i sous l'action d'un champ H prolongée pendant une durée t, était équivalente à l'ATR partielle que l'on obtiendrait par refroidissement, en présence du même champ H, depuis une certaine température $T > T_i$ jusqu'à la température T_i (T étant calculable à partir de t) :

$$(ARI + ARV)\ (T_i;\ H;\ t) \sim ATR\ (T - T_i;\ H)$$

Je n'ai fait aucune expérience spéciale pour tester cette analogie. Cependant, pour l'échantillon R1, nous pouvons comparer la diminution thermique de l'(ARI + ARV) (600°C; 10 œ ; 5 hrs) (figure 14) et celle de l'ATR (650-610°C; 10 œ) (figure 16).

Nous voyons une similarité entre les deux courbes, mais l'identité n'est pas parfaite : l'ATR de la figure 16 décroît moins vite au-dessus de 600°C que l'ARV de la figure 14. Une ATR(630-600°C; 10 œ) serait sans doute plus proche de l'(ARI + ARV) acquise à 600°C par l'hématite. (Ici, nous venons de comparer l'ATR partielle de l'hématite avec son (ARI + ARV), en utilisant l'échantillon R1, bien que celui-ci ait servi dans

l'expérience de réduction de l'hématite en magnétite : les aimantations en cause ici étaient en effet acquises au-dessus du point de Curie de la magnétite : de plus, la réaction de formation de la magnétite avait cessé).

PARTIE IV : CONCLUSION

Le travail que je viens de présenter ne constitue qu'un préliminaire à l'étude de l'ARC acquise par la magnétite (ou par l'hématite) produite en présence d'un champ dans le corps d'un échantillon. Je me suis imposé en particulier la limitation de travailler sur des échantillons où les substances magnétiques sont bien dispersées dans un corps non magnétique, ce qui permet d'étudier leur comportement en l'absence d'interactions entre leurs grains (F. Stacey et S. Banerjee, 1974). Dans ce cadre mon effort a porté :

- d'une part, sur la recherche de conditions expérimentales optimales pour la production et l'étude des propriétés de l'ARC (obtention de bons rendements des réactions de réduction ou d'oxydation, obtention d'une bonne sélectivité dans l'identification de l'ARC produite);

- d'autre part, sur la mise au point de méthodes magnétiques très précises permettant d'identifier les diverses substances magnétiques et ainsi de suivre dans le détail l'évolution des réactions.

Dans les essais de réduction de l'hématite, j'ai obtenu effectivement la magnétite attendue, bien que la réaction soit très incomplète. Dans le cas où l'on n'ajoute aucun réducteur dans l'échantillon, la réduction ne s'est produite que superficiellement au cours d'une chauffe sous vide à une température supérieure à 400°C. Pour que la réduction s'opère dans toute la masse de l'échantillon, l'emploi d'un réducteur est nécessaire.

Le charbon actif n'est efficace comme réducteur qu'à haute température, supérieure à la température de Curie de la magnétite. L'aluminium réagirait bien, mais en présence de l'eau une couche d'alumine se forme, enrobant ses grains, ce qui a pour conséquence de réduire son efficacité. Pour surmonter cette difficulté, on peut remplacer l'eau par de l'alcool lors de la fabrication de l'échantillon. Il reste encore à trouver la quantité optimale d'aluminium à ajouter, car lorsqu'il est trop abondant, il semble que les phénomènes se compliquent. Une autre difficulté réside dans la présence d'un oxydant dans le kaolin, et il semble préférable de supprimer préalablement cet oxydant. Il semble que l'on obtienne le meilleur résultat en opérant de la manière suivante :

- suppression préalable de l'oxydant contenu dans le kaolin par chauffe prolongée sous vide à 700°C en présence de charbon actif;
- utilisation de l'aluminium comme réducteur en ayant soin de remplacer l'eau par l'alcool lors de la préparation de l'échantillon.

Nous aurions pu essayer d'autres réducteurs, la poudre de fer, par exemple, qui est un bon réducteur. Cependant son emploi peut être délicat en raison de la forte aimantation du fer. Pour éviter celle-ci, on peut employer le monoxyde ou le dihydroxyde de fer (FeO ou $Fe(OH)_2$, respectivement). Un autre risque à prévoir : les différents oxydes de fer peuvent former des solutions solides, rendant la réaction complexe.

Dans les essais d'oxydation de la magnétite, l'emploi de perchlorate de potassium et d'hydroxyde de potassium diminue, plutôt qu'il n'augmente, la production d'hématite. Sans adjonction d'oxydant, la réaction se déroule assez bien, grâce à l'oxydant déjà présent dans le kaolin. Mais le fait que l'hématite soit beaucoup plus faiblement magnétique que la magnétite (ou que la maghémite) exigerait un rendement voisin de 1 afin que l'on puisse négliger l'influence de la magnétite et de la maghémite restantes.

Un peroxyde, par exemple le peroxyde de barium ($Ba\ O_2$) serait en principe assez efficace pour activer l'oxydation de la magnétite en hématite. Mais il faut compter avec une éventuelle instabilité de ce peroxyde et vérifier que l'ion Ba^{++} n'entre pas dans le réseau cristallin de l'hématite, provoquant ainsi une autre complication. On pourrait également essayer le dioxyde de plomb (PbO_2).

L'oxydation de la magnétite à température modérée (échantillons O_{12}, et O_{13}) produit de la maghémite que l'on peut identifier par sa couleur (brun-jaune) et sa courbe de susceptibilité initiale en fonction de la température, mesurée à froid (figures 72 et 73) analogue à celle de la poudre γ21D (maghémite; échantillon O_{16}, figure 83). Je n'ai cependant pas réussi à identifier le pic de la maghémite, ni sa température de Curie, en raison de la présence constante de plusieurs composants (y compris dans la poudre γ21D).

Quand j'aurai trouvé une bonne réaction, sans doute vaudra-t-il mieux mesurer les diverses aimantations sur un même échantillon (ce que je n'ai pas fait assez systématiquement). Les répétitions sur un autre serviront comme contrôle de la reproductibilité des phénomènes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BEETZ W. (1860).Ueber die inneren Vorgänge, welche die Magnetizierung bedingen. Ann. Physik, Ser 2, 140, 107.

BIQUAND D. (1974). L'aimantation rémanente naturelle des roches sédimentaires : ses propriétés, sa nature; conditions et limites d'une utilisation paléomagnétique. Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Paris.

DOELL R.R. (1956). Remanent magnetization of the Upper Miocene "blue" sandstones of California. Am. Geophys. Union Trans. 37, 156.

HAIGH G. (1958). The process of magnetization by chemical change. Phil. Mag., 3 , 267.

HEDLEY I.G. (1968). Chemical remanent magnetization of the FeO-OH, Fe_2O_3 system. Phys. Earth Planet. Interiors, 1, 103.

HOWELL L.G. (1962). Chemical and crystal controlled magnetization of rocks. Am. J. Science, 260, 539.

HOWELL L.G. et MARTINEZ J.D. (1957). Polar movement as indicated by rock magnetism. Geophys., 22, 384.

HOWELL L.G., MARTINEZ J.D., FROSCH A. et STATHAM E.H. (1960). A note on chemical magnetization of rocks. Geophys., 25, 1094.

HOWELL L.G., MARTINEZ J.D. et STATHAM E.H. (1958). Some observations on rock magnetism. Geophys., 23, 285.

JOHNSON H.P. (1972). The low temperature oxidation of magnetite and titanomagnetite and the implications for paleomagnetism. Thèse Ph. D., Univ. Washington.

JOHNSON H.P., KINOSHITA H. et MERILL R.T. (1972). Spinel formation by heating hematite in air and water vapor. Nature Phys. Sci., 239, 151.

KOBAYASHI K. (1959). Chemical remanent magnetization of ferromagnetic minerals and its application to rock magnetism. J. Geomagn. Geoelect., 10, 99.

KOBAYASHI K. (1961). An experimental demonstration of the production of chemical remanent magnetization with Cu-Co alloy. J. Geomagn. Geoelectr., 12, 148.

KOENIGSBERGER J.G. (1938). Natural residual remanence magnetism of eruptive rocks (I et II). Terrest. Magn. and Atm. Electr., 43, 119 et 299.

LARSON E.E., WALKER T.R., PATTERSON P.E., HOBLITT R.P., et ROSENBAUM J.G. (1982). Paleomagnetism of the Moenkopi formation, Colorado Plateau. J. Geophys. Res., 87, 1081.

MARTINEZ J.D. et HOWELL L.G. (1956). Paleomagnetism of chemical sediments. Nature 178, 204.

MAURAIN C. (1901). Propriétés des dépôts électrolytiques de fer obtenus dans un champ magnétique. J. Phys. 10, (3ème série), 123.

MICHEL A. et CHAUDRON G. (1935). Etude du sesquioxyde de fer cubique stabilisé. Compt. Rend. Acad. Sc. Paris, 201, 1191.

NAGATA T. et KOBAYASHI K. (1958). Experimental studies on the generation of remanent magnetization of ferromagnetic minerals by chemical reactions. Proc. Japan Acad., 34, 269.

NEEL L. (1949). Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites. Ann. Géophys., 5, (fasc. 2), 99.

POZZI J.P. (1967). Recent improvements carried out on astatic magnetometers. (in Collinson D.W., Creer K.M. et Runcorn S.K. (eds) : Methods in paleomagnetism; Elsevier Sci. Publ. Co.).

POZZI J.P. et THELLIER E. (1963). Sur des perfectionnements récents apportés aux magnétomètres à très haute sensibilité utilisés en minéralogie et en paléomagnétisme. C.R. Acad. Sc. Paris, 275, 1037.

PREVOT M. (1975). Magnétisme et minéralogie magnétique de roches néogènes et quaternaires, contribution au paléomagnétisme et à la géologie du Velay. Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Paris.

SHIVE P. et DIEHL J. (1977). Thermomagnetic analysis of natural and synthetic hematite. Geophys. Res. Letters, 4, 159.

STACEY F.D. et BANERJEE S.K. (1974). The physical principles of rock magnetism. Elsevier Sci. Publ. Co.

TAN IK GIE (1979). Recherche préliminaire à une étude de l'aimantation rémanente cristalline. Mémoire de D.E.A., Paris.

THELLIER E. (1938). Sur l'aimantation des terres cuites et ses applications géophysiques. Thèse, Paris, et Ann. I.P.G., Paris, 16, 157.

THELLIER E. (1965). Methods and apparatus for alternating current and thermal demagnetization (in Runcorn S.K. (ed) : Methods and techniques in geophysics. Interscience).

THELLIER E. (1976). Magnétisme des roches. Archéomagnétisme et inversion du champ magnétique terrestre. (in Coulomb J. et Jobert G. : Traité de géophysique interne. Masson).

TABLEAUX

Tableau 1

% hématite	σ_{max} (uem/g)	σ_{Rmax} (uem/g)	H_c (œ)	χ_i (10^{-6} uem/g,oe)
10	0,327	0,189	1430	90
25	0,310	0,185	1490	86
40	0,319	0,187	1510	84
50	0,317	0,184	1530	99
60	0,315	0,187	1560	94
75	0,322	0,183	1540	-
100	0,311	0,182	1540	83

σ_{max} = aimantation induite à 9500 œ, spécifique (par gramme d'hématite)

σ_{Rmax} = aimantation rémanente à 9500 œ, spécifique

H_c = champ inverse annulant l'aimantation induite (après 9500 œ)

χ_i = susceptibilité initiale à la température ambiante.

Tableau 2

	σ_S (uem/g)	σ_{RS} (uem/g)	H_C (oe)	H_{CR} (oe)	χ_i (uem/g,oe)
MAPICO-Black	79,5	20,15	300	680	$34,4 \times 10^{-3}$
Magnétite*	116,9	29,63	300	680	$50,6 \times 10^{-3}$

* j'ai présumé que dans MAPICO-Black il y a 68% de magnétite.

σ_S = aimantation induite à saturation, spécifique;

σ_{RS} = aimantation rémanente à saturation, spécifique;

H_C = champ coercitif

H_{CR} = champ coercitif de la rémanente.

Tableau 3

Composition des échantillons utilisés pour les expériences de réduction et récapitulatif des chauffes auxquelles chacun d'eux a été soumis

Les colonnes 2 à 8 indiquent, en grammes, la masse des différents constituants.

Echantillon numéro	MAPICO-Red (hématite)	MAPICO-Black (magnétite)	NP 12 (magnétite)	Bicarbonate de soude	Charbon actif	Aluminium	Kaolin Brut : B Traité : T	Chauffes effectuées* (toujours dans le magnétomètre)
R1**	3,25			1,36			B15,19	(1) 406 [7]+ (2) 484 [8]+ (3)-(4) 404 [9] (5) 555 [10] (6)-(7) 482 [11] (8) 520 [11] (9) 574 [12] (10) 600 [13] (11) 620 [14] (12) 562 [15] (13) 650 (14) 650 [16]
2	1,62			6,46			B 8,08	(1)-(4) 440 [17] - [19]
3	1,62			6,46			8,08	(1) 84 (2) 478 [20] (3) 618 [21]
4	1,62			6,46			8,08	(1) 125 (2) 416 [22]
5		0,392			0,010		B14,57	(1) 698
6		0,132			0,050		B20.86	(1) 556 [23]
7		0,106			0,394		B16,89	(1) 561 [23] (2) 534 [26] (3) 606 [23], [26]

Tableau 3 (suite)

Echantillon numéro	MAPICO-Red (hématite)	MAPICO-Black (magnétite)	NP 12 (magnétite)	Bicarbonate de soude	Charbon actif	Aluminium	Kaolin Brut : B Traité : T	Chauffes effectuées * (toujours dans le magnétomètre)
R8	0,205				0,482		B19,05	(1)-(3) 476 [27] (4) 650 [28], [29]
9			0,127		0,490		T12,76	(1) 570 [6], [23]
10		0,390				0,005	B14,54	(1) 562 (2) 614 (3) 637 [30]
11	0,155					0,175	T13,44	(1)-(2) 478 [33] (3) 570 [34] (4) 570 [35] (5) 652 [36]
12	0,67					1,50	T15,58	(1) 470 [37] (2) 608 [37]
13++	0,76					1,75	T15,09	(1)-(3) 432 [40] (4) 550 [41] (5) 700 (6) 700 [42] (7) 690 [43]

* Le premier chiffre (entre parenthèses) désigne l'étape de chauffe; le deuxième, la température maximale de la chauffe; le troisième (entre crochets), la figure qui présente le résultat. Exemple : (1)-(4) 440 [17] - [19] veut dire : étapes 1, 2, 3 et 4 de chauffe, chacune atteignant 440°C, dont les figures 17, 18 et 19 montrent les résultats.
Toutes les chauffes sont réalisées sous vide, sauf les deux premières de l'échantillon R1.

+ Ces deux chauffes sont réalisées à l'air.

** L'échantillon R1 contient de la silice et du silicate de soude; les autres n'en contiennent pas.

++ L'alcool est employé dans la fabrication de l'échantillon R13; les autres sont fabriqués avec de l'eau.

Tableau 4

Composition des échantillons utilisés pour les expériences d'oxydation et récapitulatif des chauffes auxquelles chacun d'eux a été soumis

Les colones 2 à 9 indiquent, en grammes, la masse des différents constituants.

Echantillon numéro	MAPICO-Black (magnétite)	NP12 (magnétite)	MAPICO-Red (hématite)	γ21D (maghémite)	Bicarbonate de soude	Perchlorate de potassium	Hydroxyde de potassium	Kaolin	Chauffes effectuées* (toujours à l'air)
O 1	0,80				8,9			9,8	(1) M594 [44] (2) M614 [44], [45] (3) M625 [44] (4) M632 [44] (5) M650 [45]
2	0,80				8,9			9,8	(1) G614 (2) M630 [46] (3) M652 [47] (4) M680 (5) M652 [48]
3	0,80				8,9			9,8	(1) G588 (2) M642 [49] (3) M664 [50]
4	0,80				8,9			9,8	(1) G583 (2) M630 [51] (3) M690 (4) M650 [52] (5) M690 (6) M645 [53] (7) M645 [54] (8) M700 (9) M634 [55]
5	1,76					0,40		17,4	(1)-(2) M600 [56] (3) M644 [57]
6		1,76				0,40		17,4	(1) M600 (2) M654 [58]

Tableau 4 (suite 1)

Echantillon numéro	MAPICO-Black (magnétite)	NP12 (magnétite)	MAPICO-Red (hématite)	γ21 D (maghémite)	Bicarbonate de soude	Perchlorate de potassium	Hydroxyde de potassium	Kaolin	Chauffes effectuées* (toujours à l'air)
O 7		3,74				3,83		11,9	(1) G608 (2) M648 [59]
8		3,73				3,66	0,39	11,9	(1) G552 (2) M633 [60] (3) M675 [61]
9		3,73				3,66	0,39	11,9	(1) G556 (2) M552 (3) M655 [62] (4) M656 [63] (5) M690 (6) M660 [64]
10		3,66				4,00	0,49	11,8	(1) G598 (2) M650 [67] (3) M656 [68]
11		3,66				5,87	0,76	11,8	(1) G594 (2) M588 (3) M654 [69] (4) M652 (5) M650 [70] (6) M652 [71]
12		3,74				3,58	0,12	18,8	(1) M interrompue < 400
12'		0,14				0,14	0,005	17,7	(1) M680 [72]
13		0,72				0,76	0,35	12,8	(1) G312 (2) M652 [73] (3) M676 (4) M570 [74] (5) M650 [75]
14			1,90			0,27		15,2	(1) G685 (2) M700 [77] (3) M700 (4) M650 [78] (5) G744
15			3,51		1,05	1,49		13,5	(1) G725 (2) G160 (3) M690 [79] (4) M694 (5) M648 [80]
16				0,66				20,0	(1) M650 [83]

Tableau 4 (suite 2)

Echantillon numéro	MAPICO-Black (magnétite)	NP12 (magnétite)	MAPICO-Red (hématite)	γ21D (maghémite)	Bicarbonate de soude	Perchlorate de potassium	Hydroxyde de potassium	Kaolin	Chauffes effectuées* (toujours à l'air)
O 17				1,70				18,3	(1) M470 (2) M474 (3) M565 (4) M660 [88] (5) M646 [89]
18				0,85	2,15			18,5	(1) G580 (2) M665 [91]
19				0,76		0,77	0,44	18,0	(1) G568 (2) M646 [92]

* Chaque chauffe est caractérisée par les mêmes conventions que dans le tableau 3, auxquelles vient s'ajouter une lettre (G ou M) précisant si la chauffe a été effectuée dans le gros four (G) ou dans le magnétomètre (M).

FIGURES

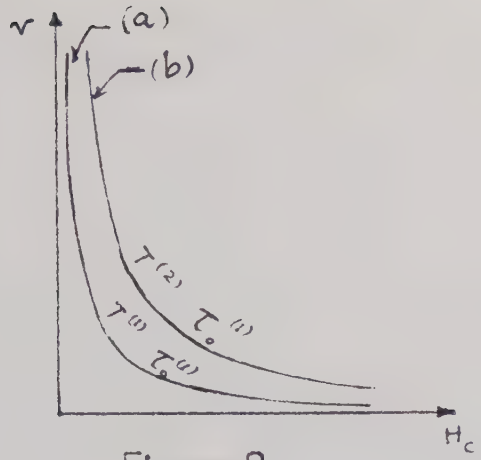

Figure A

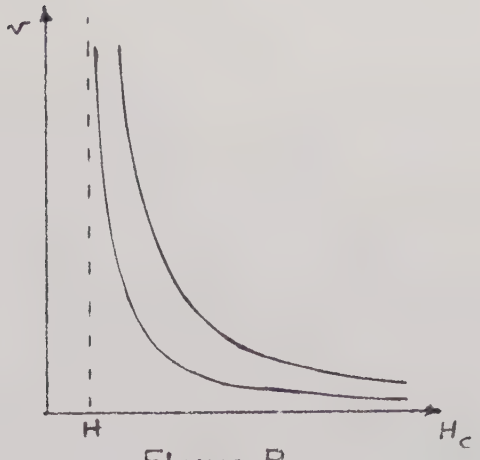

Figure B

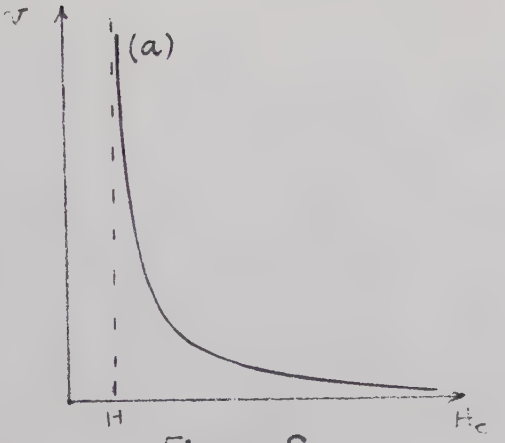

Figure C

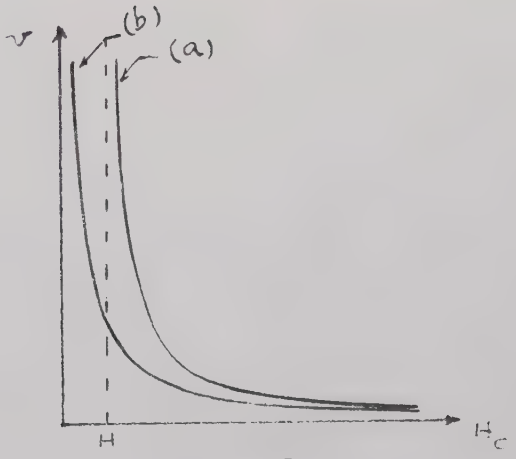

Figure D

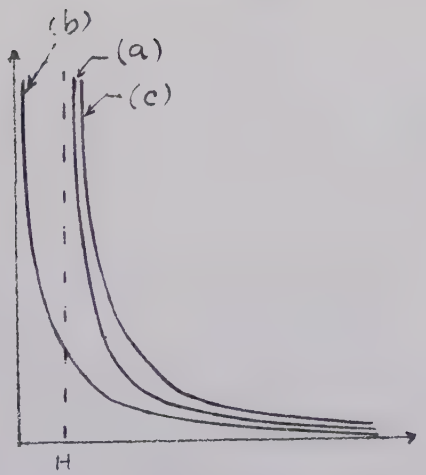

Figure E

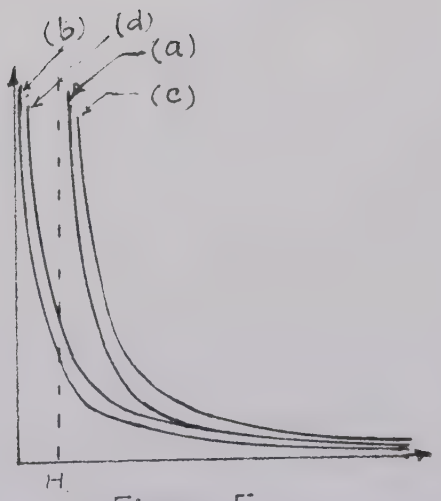

Figure F

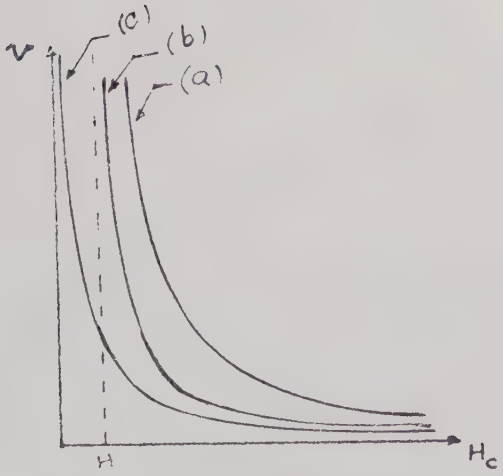

Figure G

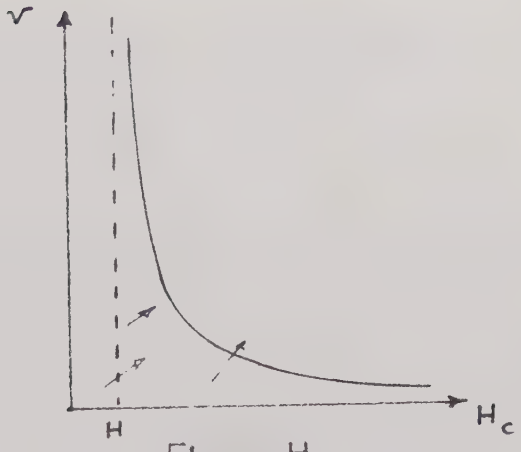

Figure H

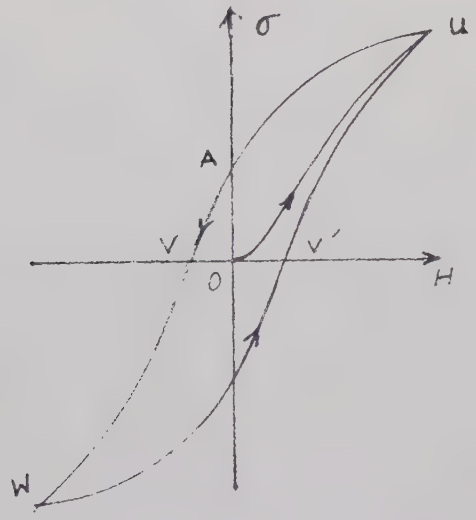

Figure I

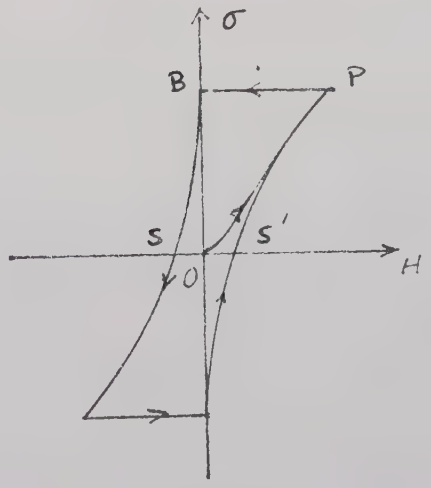

Figure J

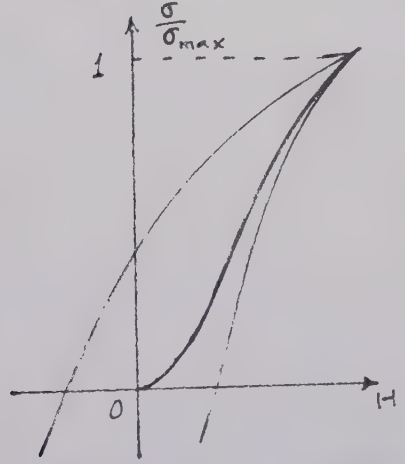

Figure K

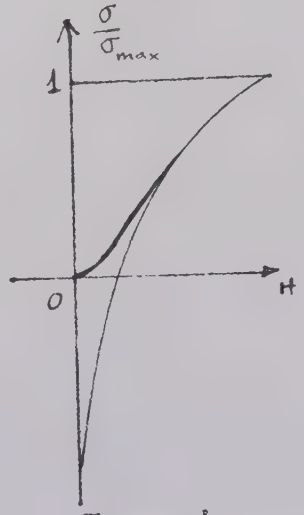

Figure L

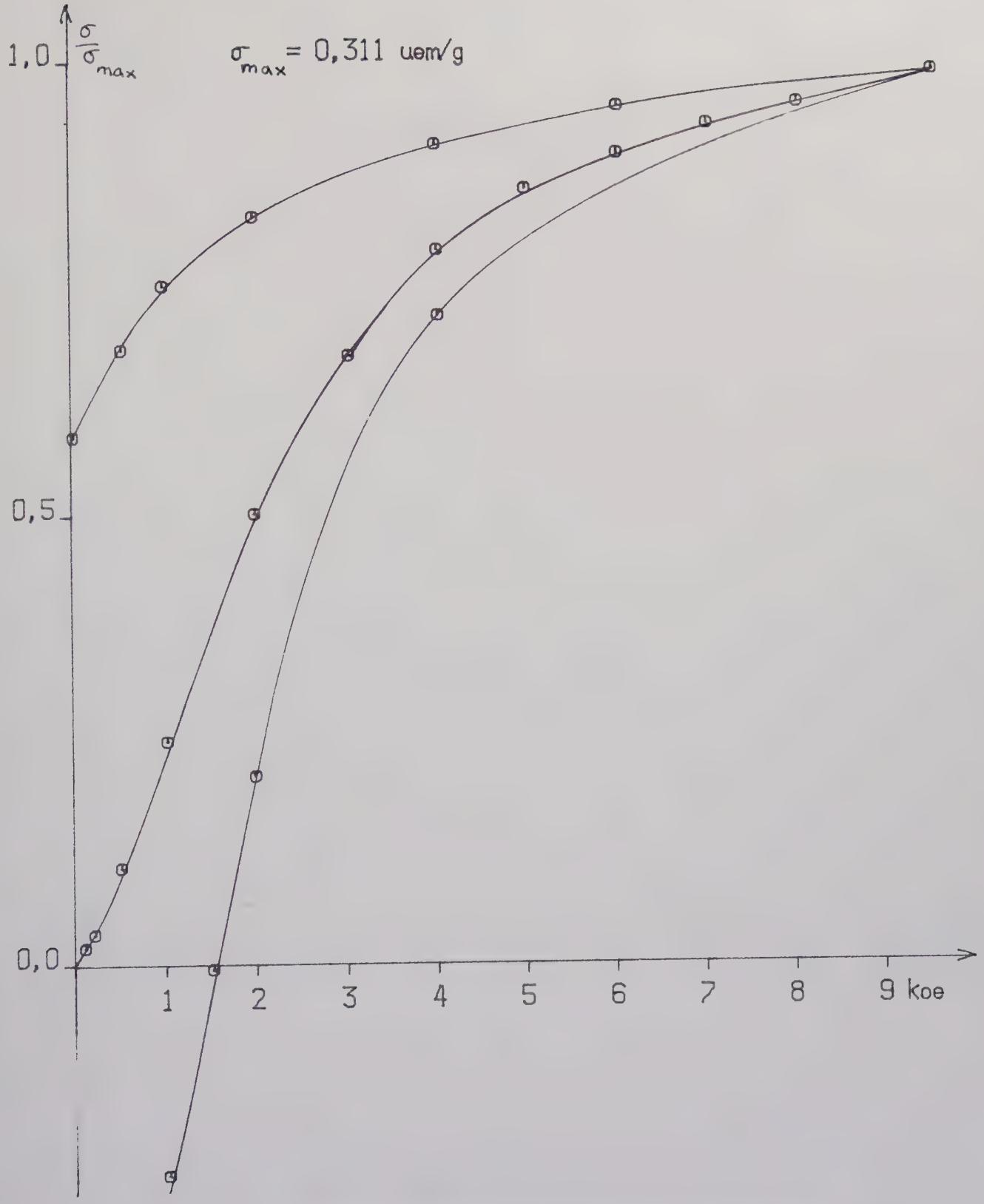

Figure 1 a: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation induite de l'hématite pure (non dispersée)

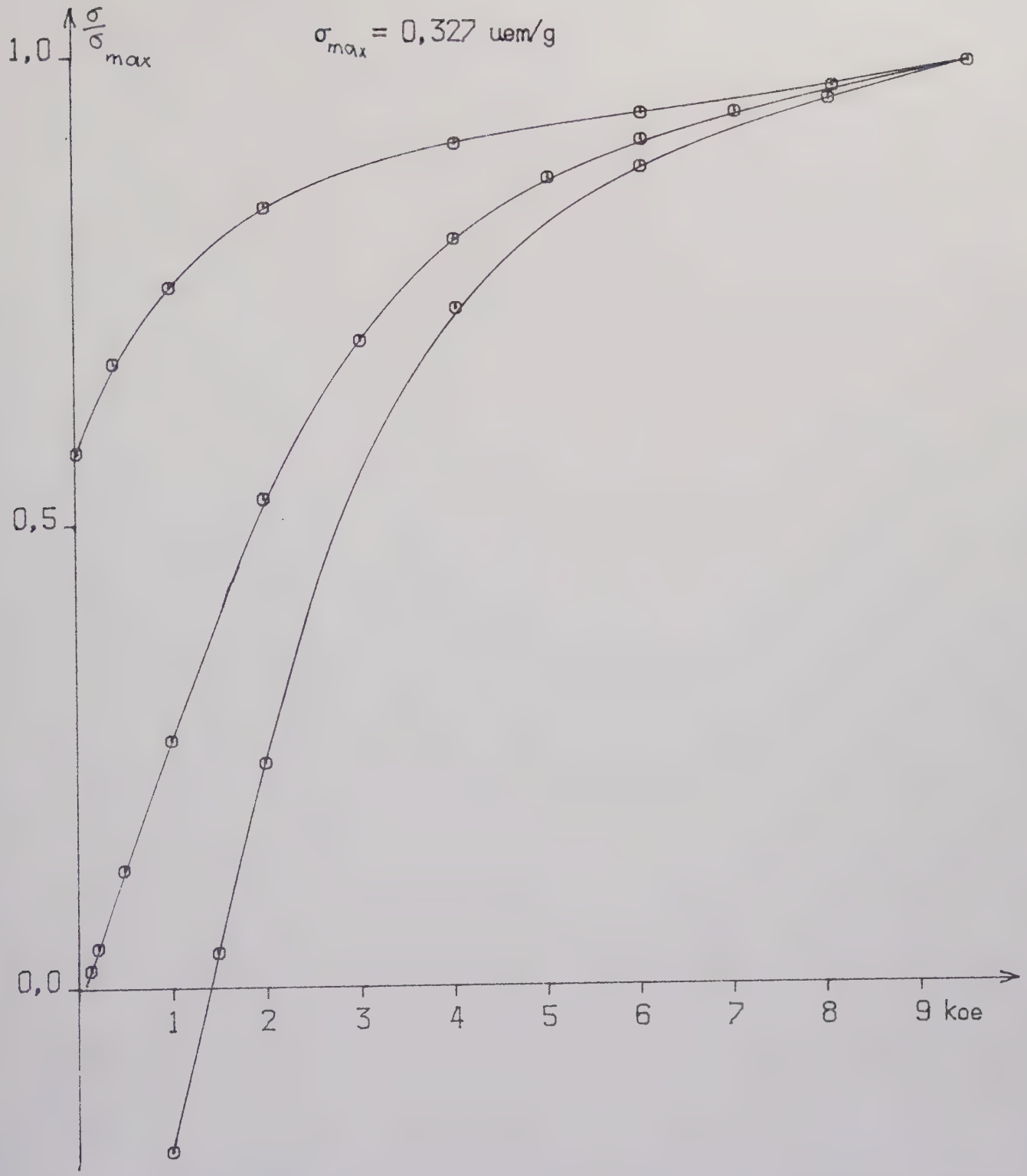

Figure 1 b: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation induite de l'hématite dispersée en proportion de 10% dans du kaolin.

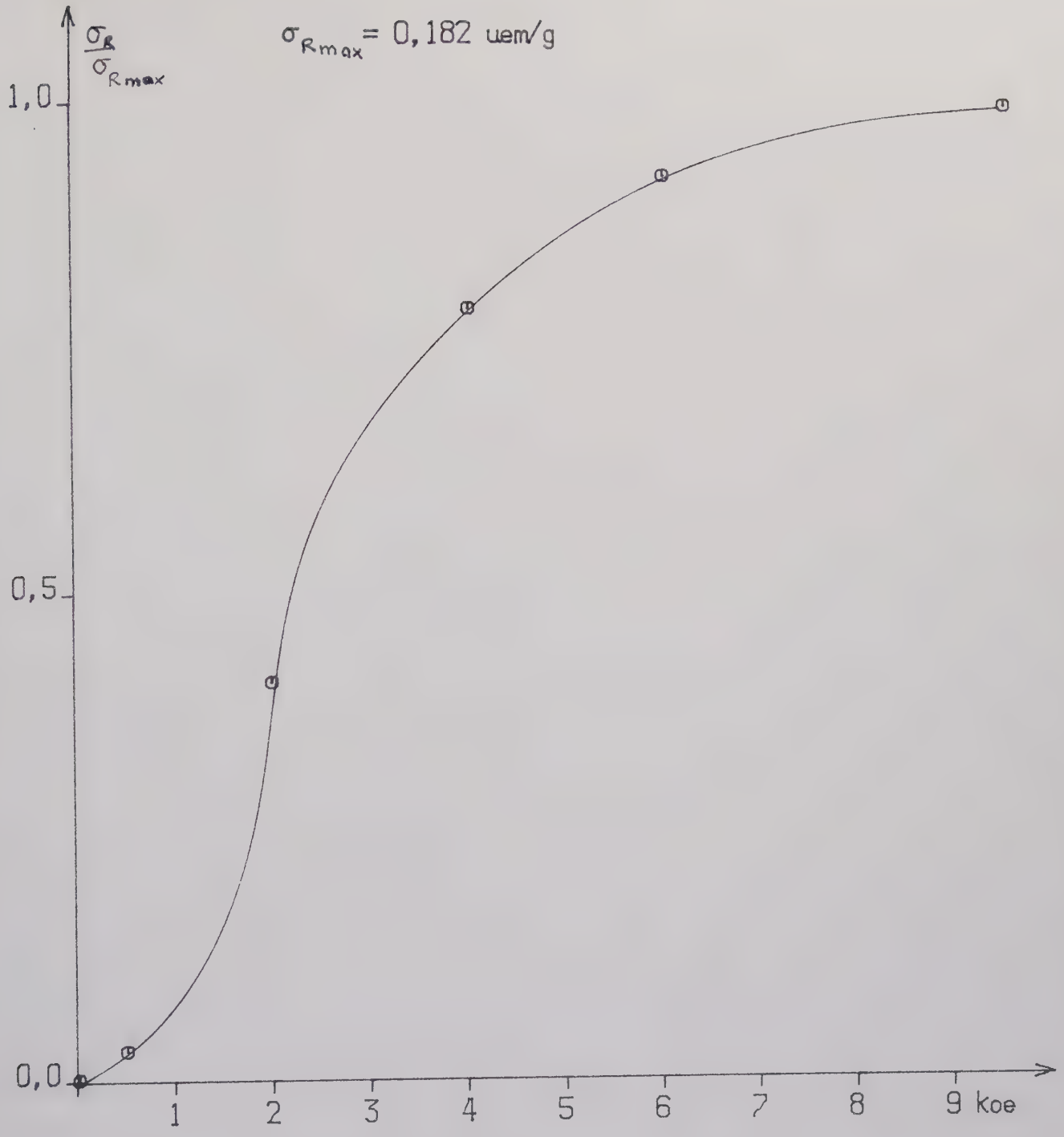

Figure 2 a: courbe normalisée de la première aimantation rémanente de l'hématite pure (non dispersée)

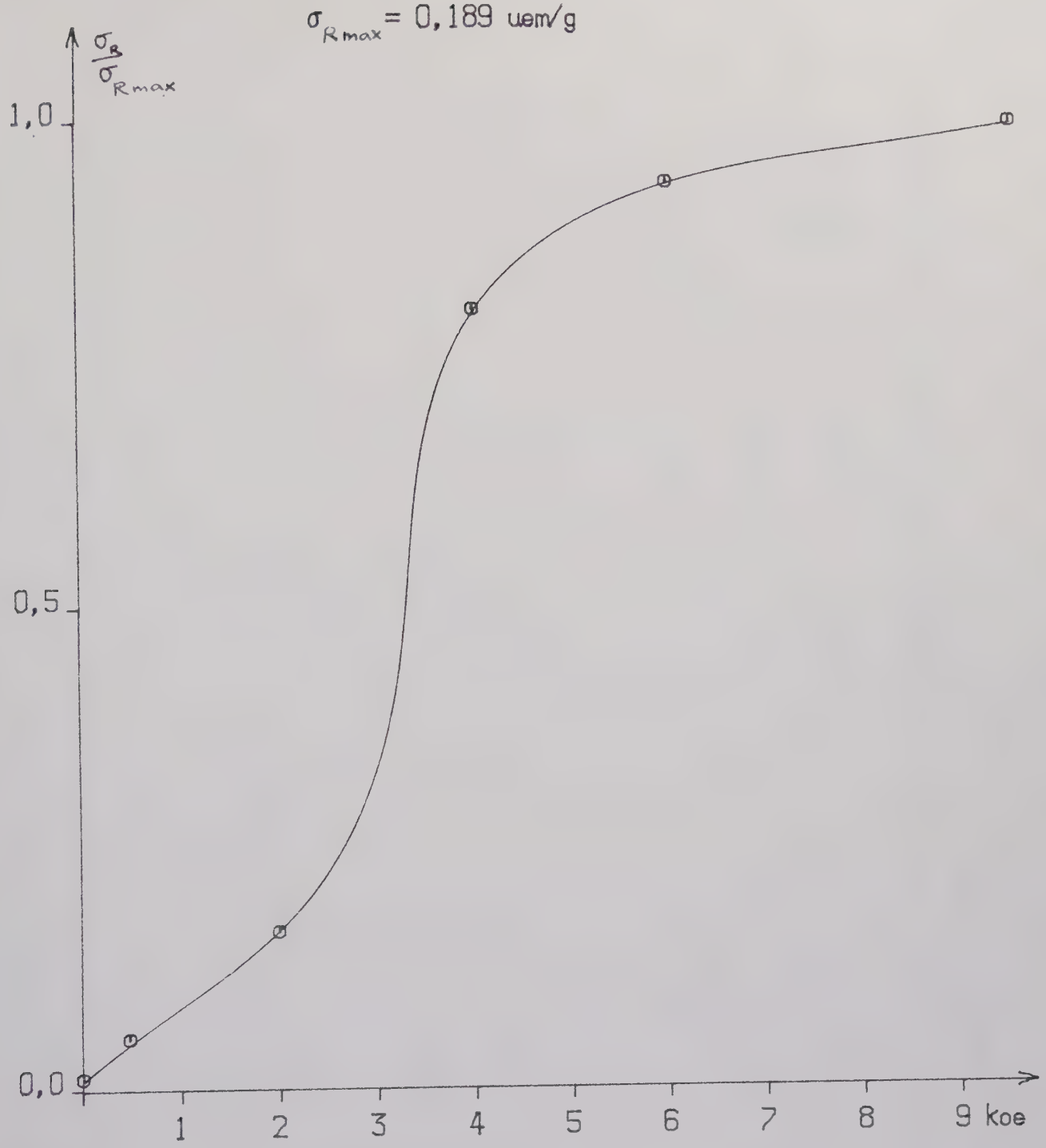

Figure 2 b: Courbe normalisée de la première aimantation rémanente de l'hématite dispersée en proportion de 10% dans du kaolin.

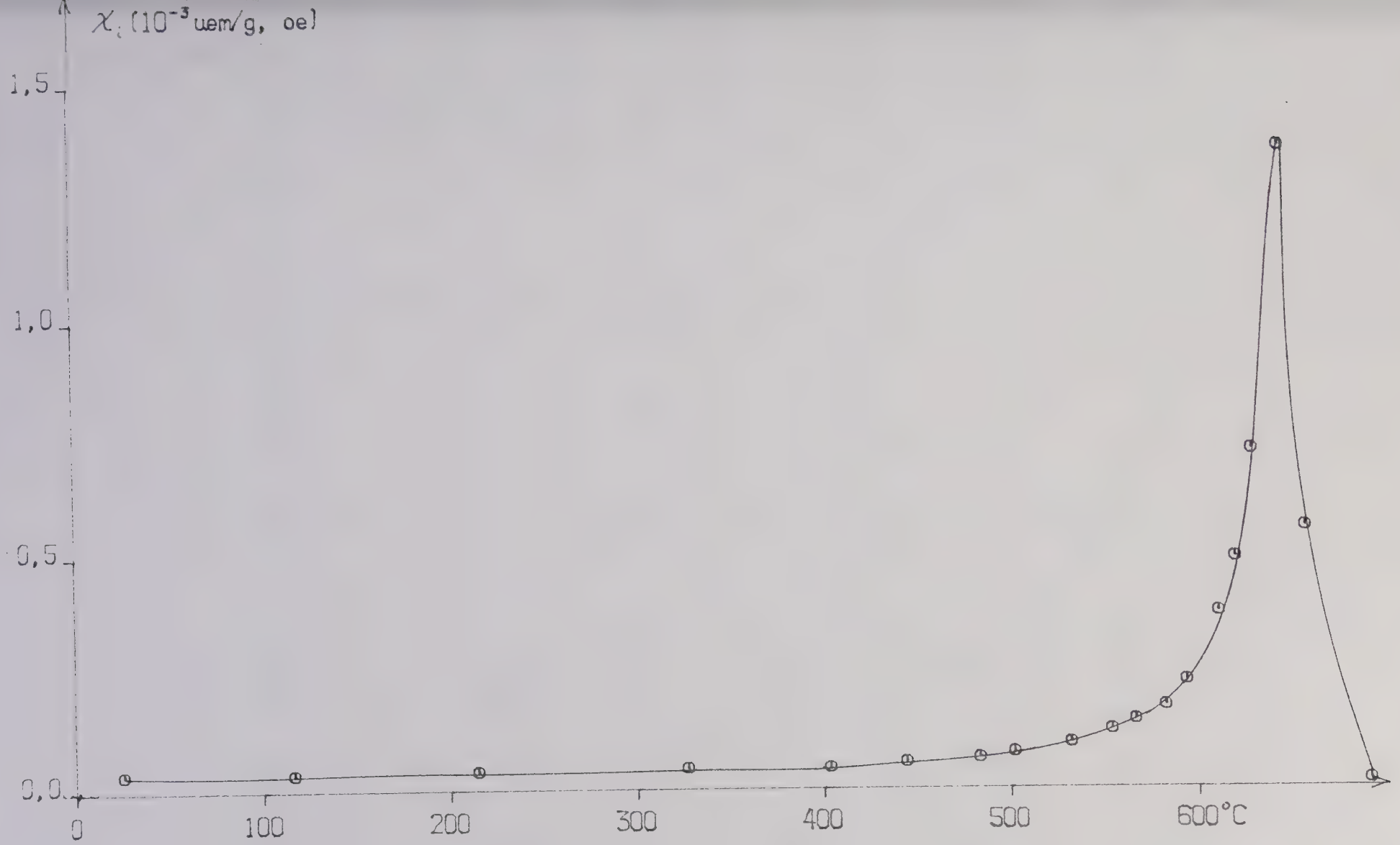

Figure 3 a: Susceptibilité initiale en fonction de la température d'un échantillon d'hématite pure, non dispersée (mesurée à chaud).

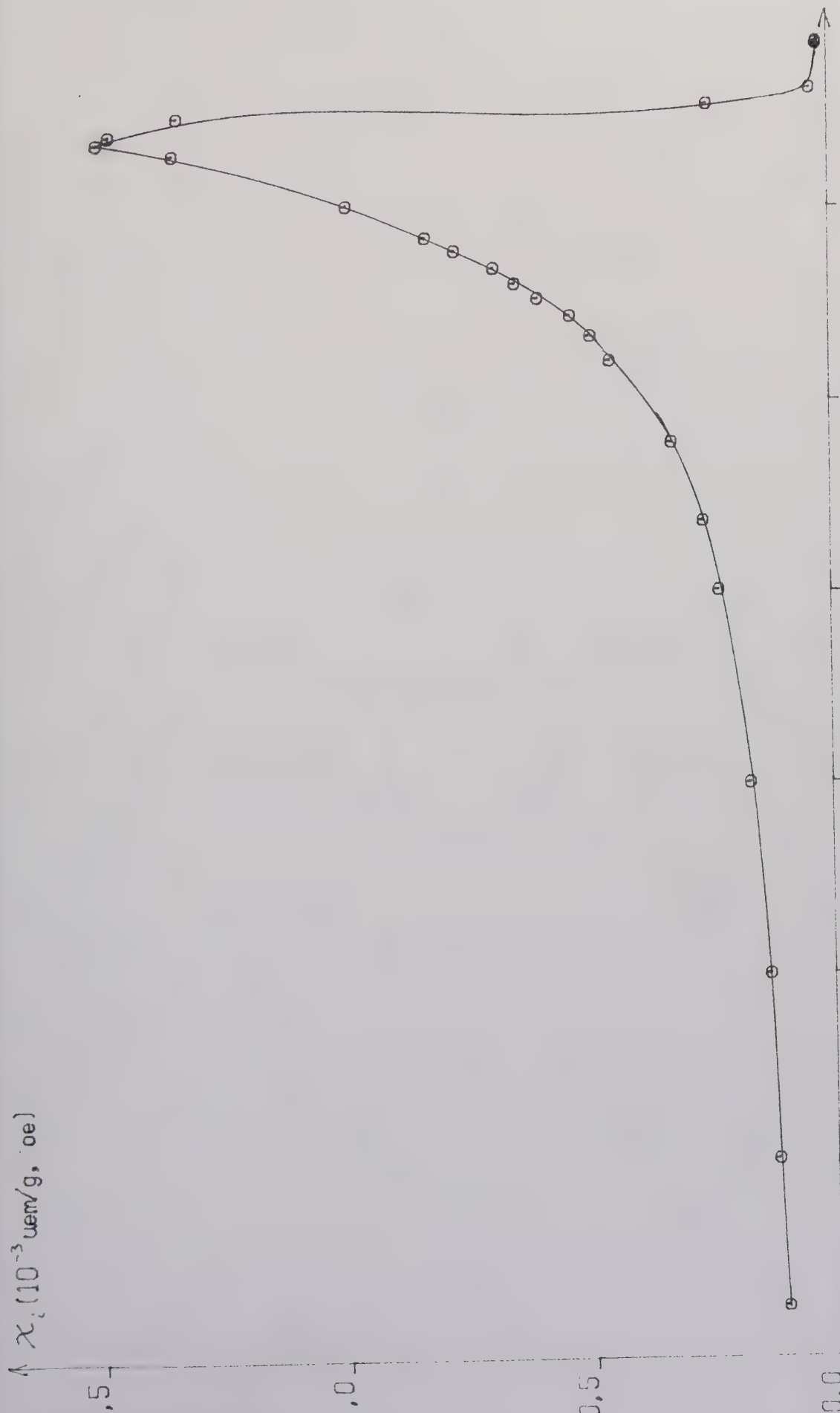

Figure 3 b: Susceptibilité initiale en fonction de la température d'un échantillon qui contient 10 % d'hématite (et du perchlorate de potassium)

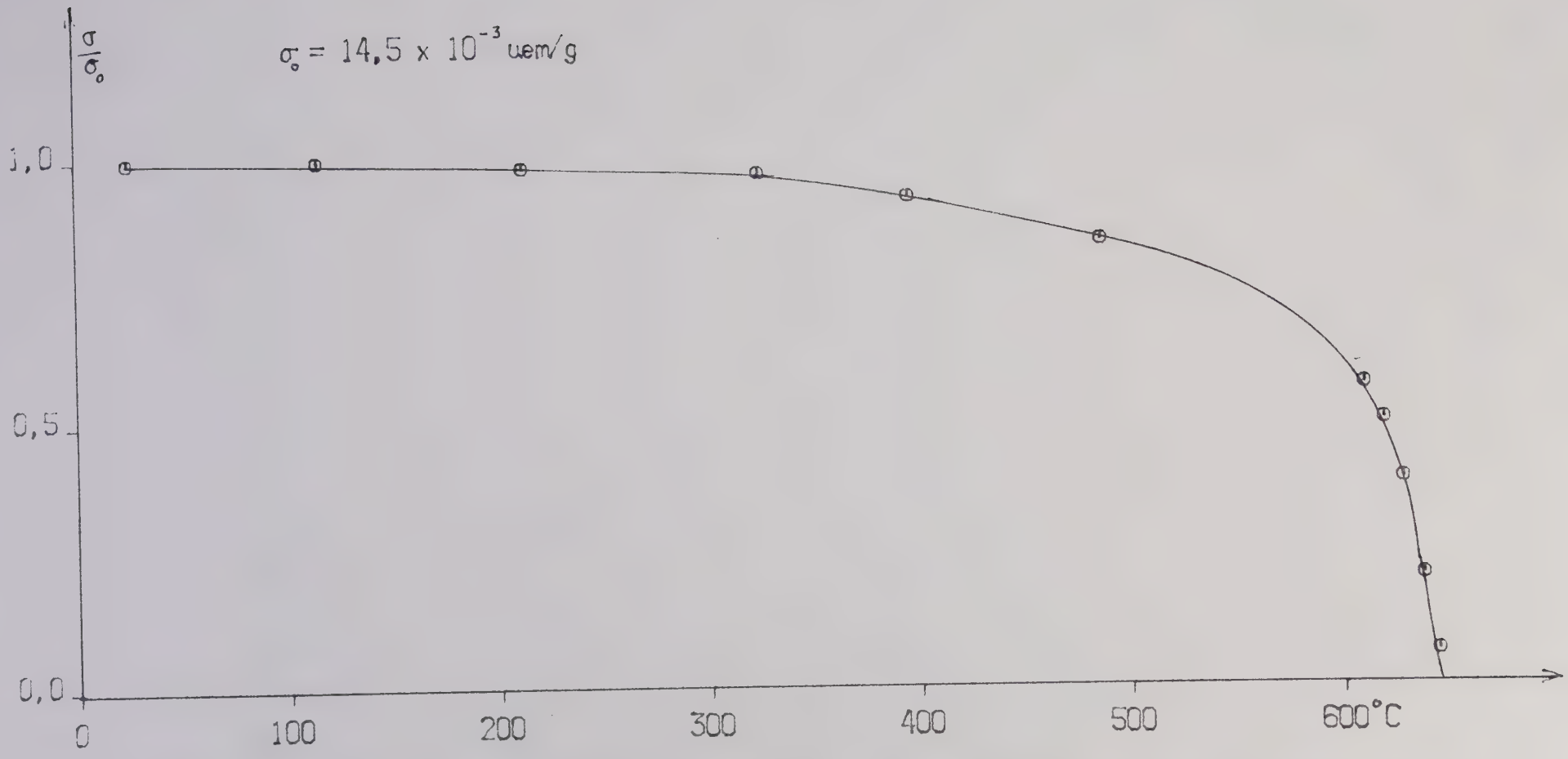

Figure 3 c: Diminution thermique de l'ATR (690--22°C; 2 oe) d'un échantillon d'hématite pure, non dispersée (mesurée à chaud)

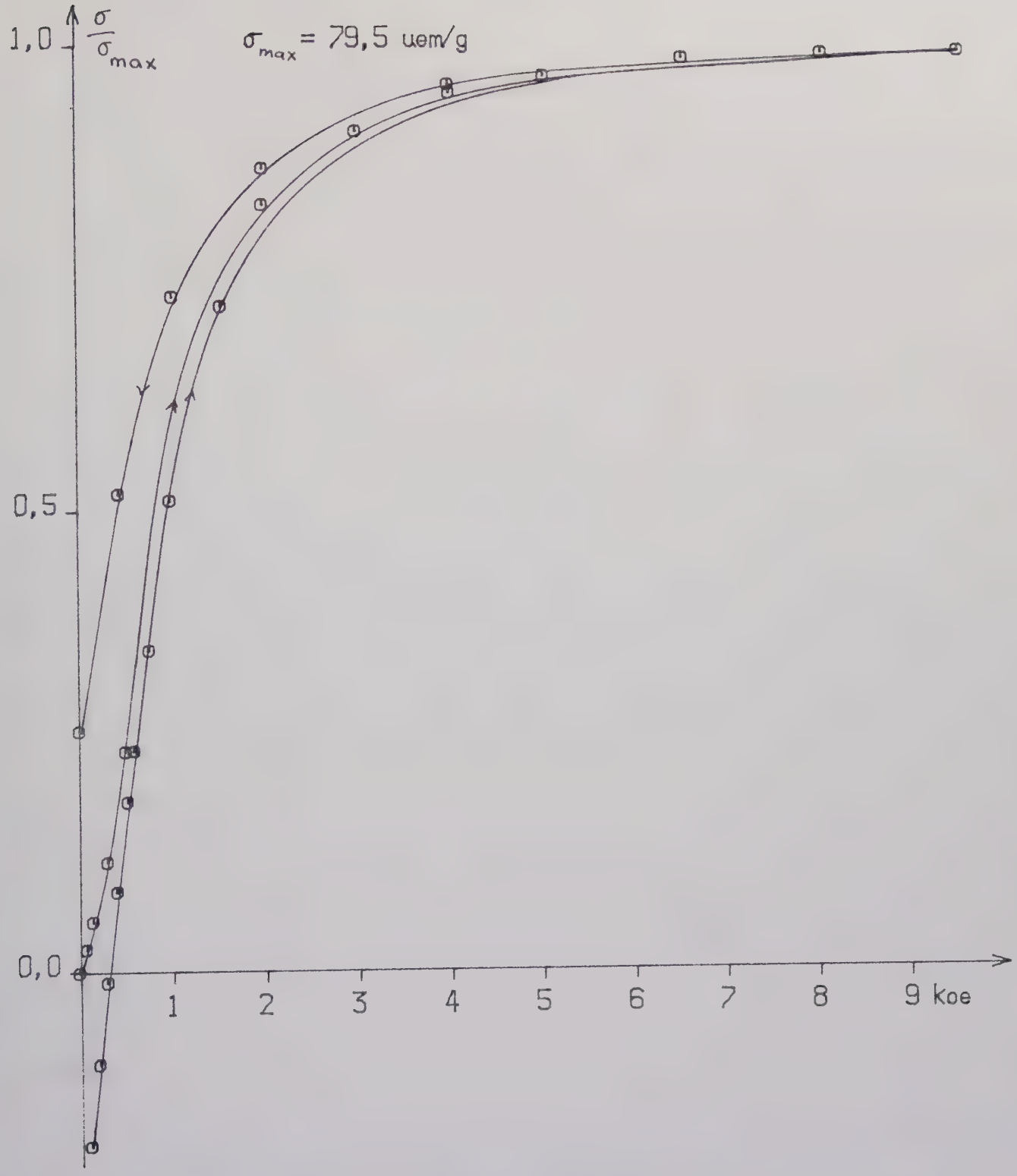

Figure 4: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation induite de MAPICO-Black avant toute chauffe.

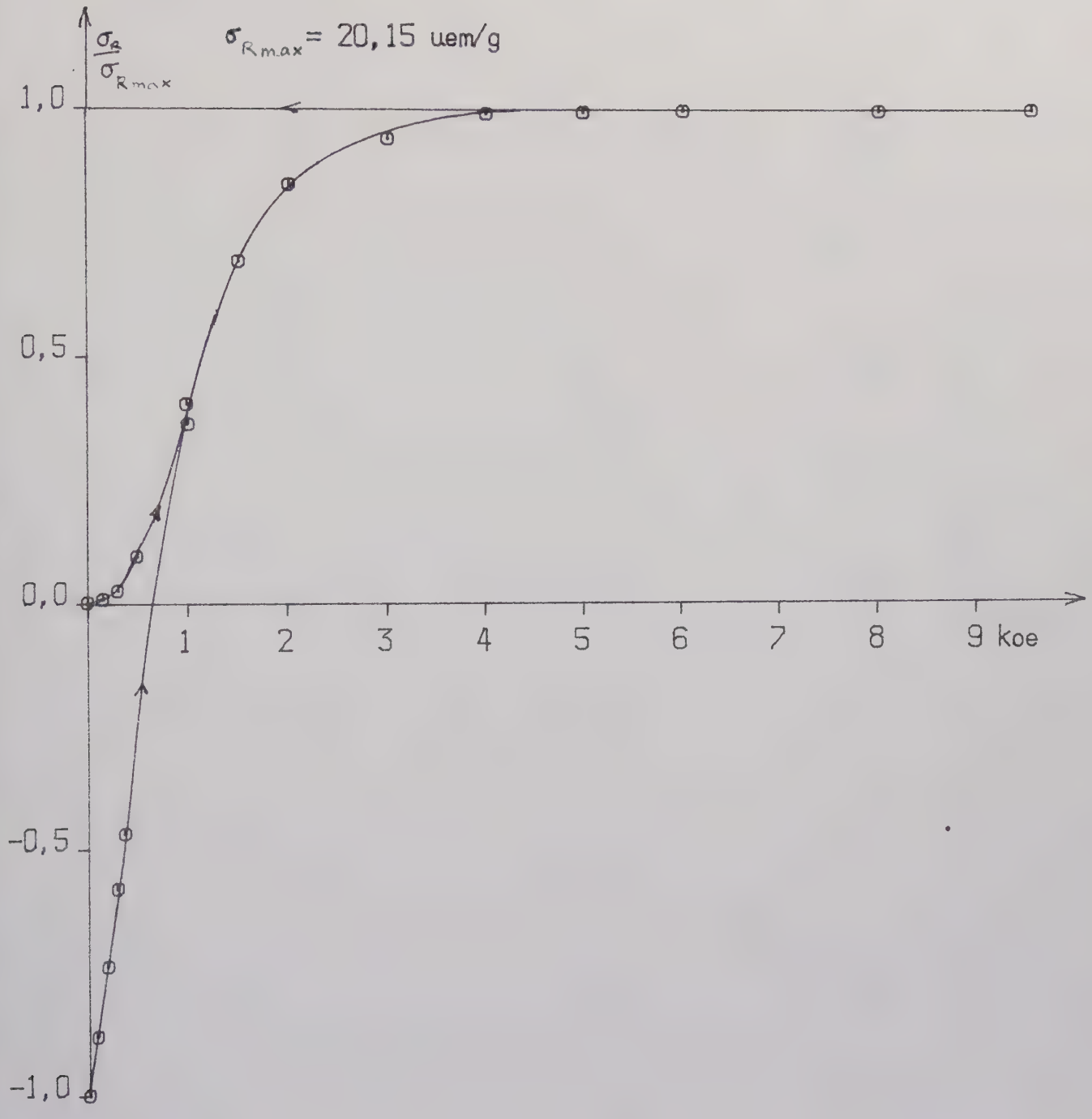

Figure 5: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation rémanente d'un échantillon de MAPICO-Black avant toute chauffe.

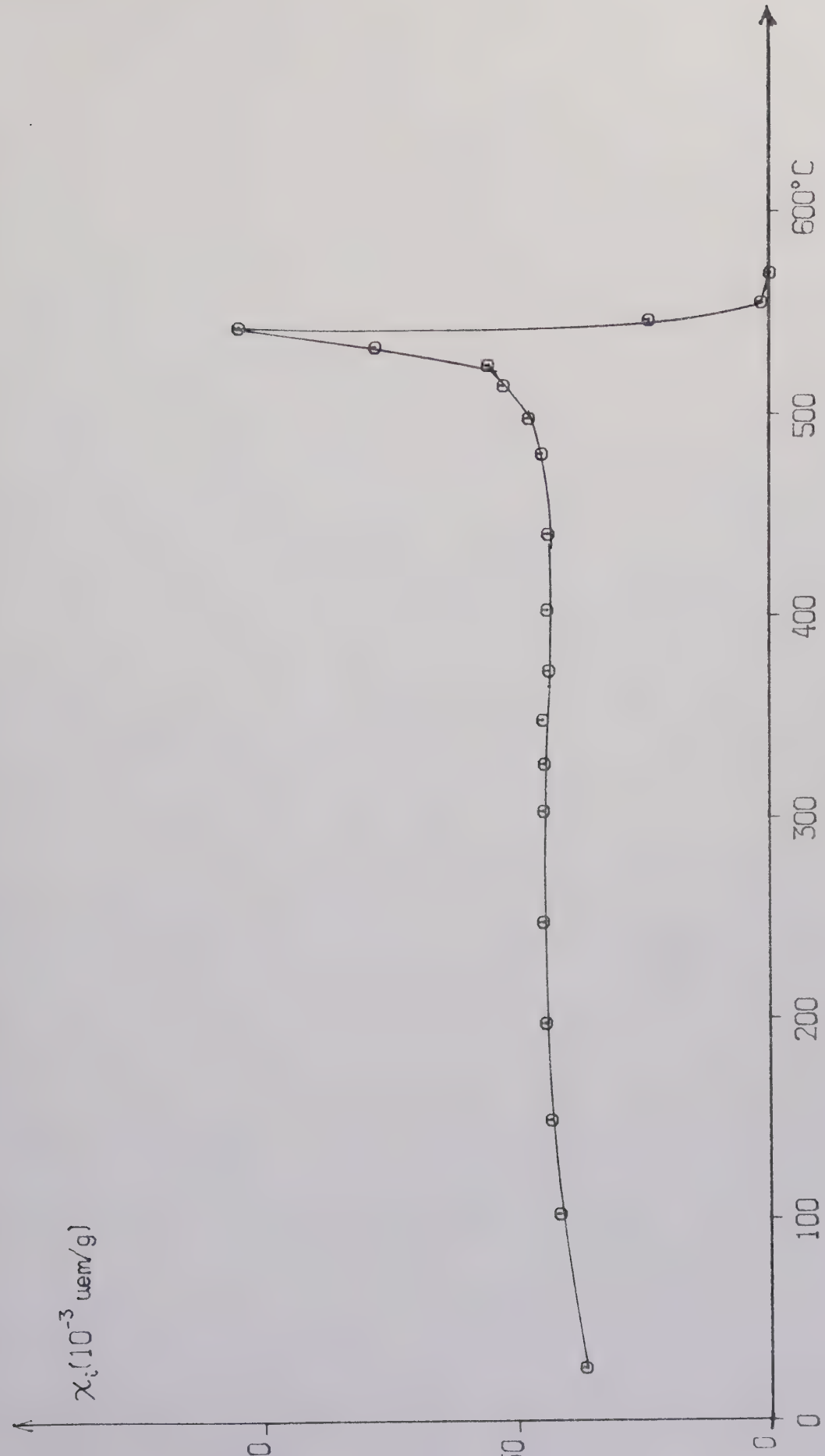

Figure 6: Susceptibilité initiale en fonction de la température de la poudre NP 12
(mesurée à chaud)

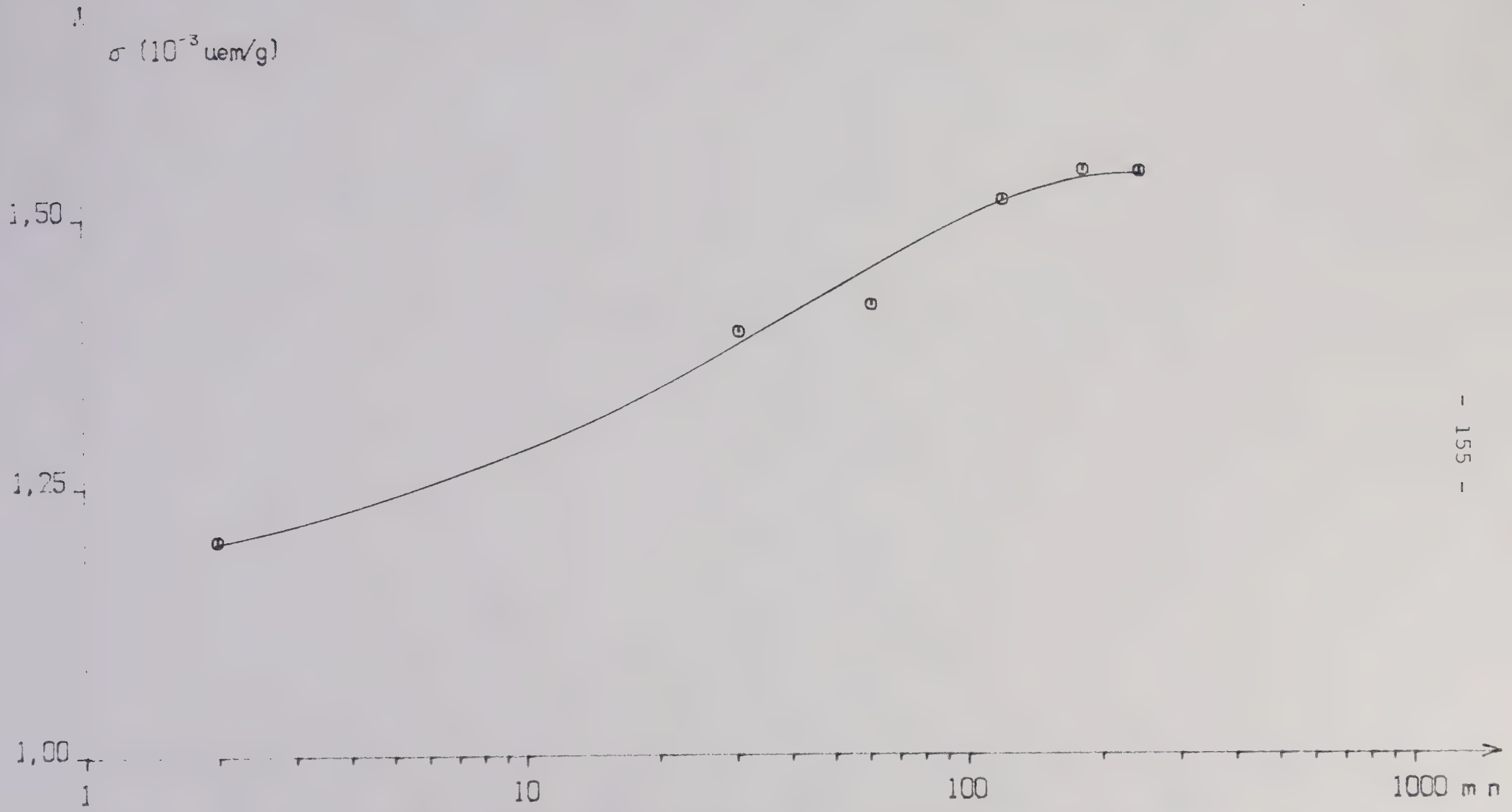

Figure 7: Evolution au cours du temps de l'aimantation induite de l'échantillon R1 chauffé à l'air à 406°C sous un champ de 10 oe (première chauffe).

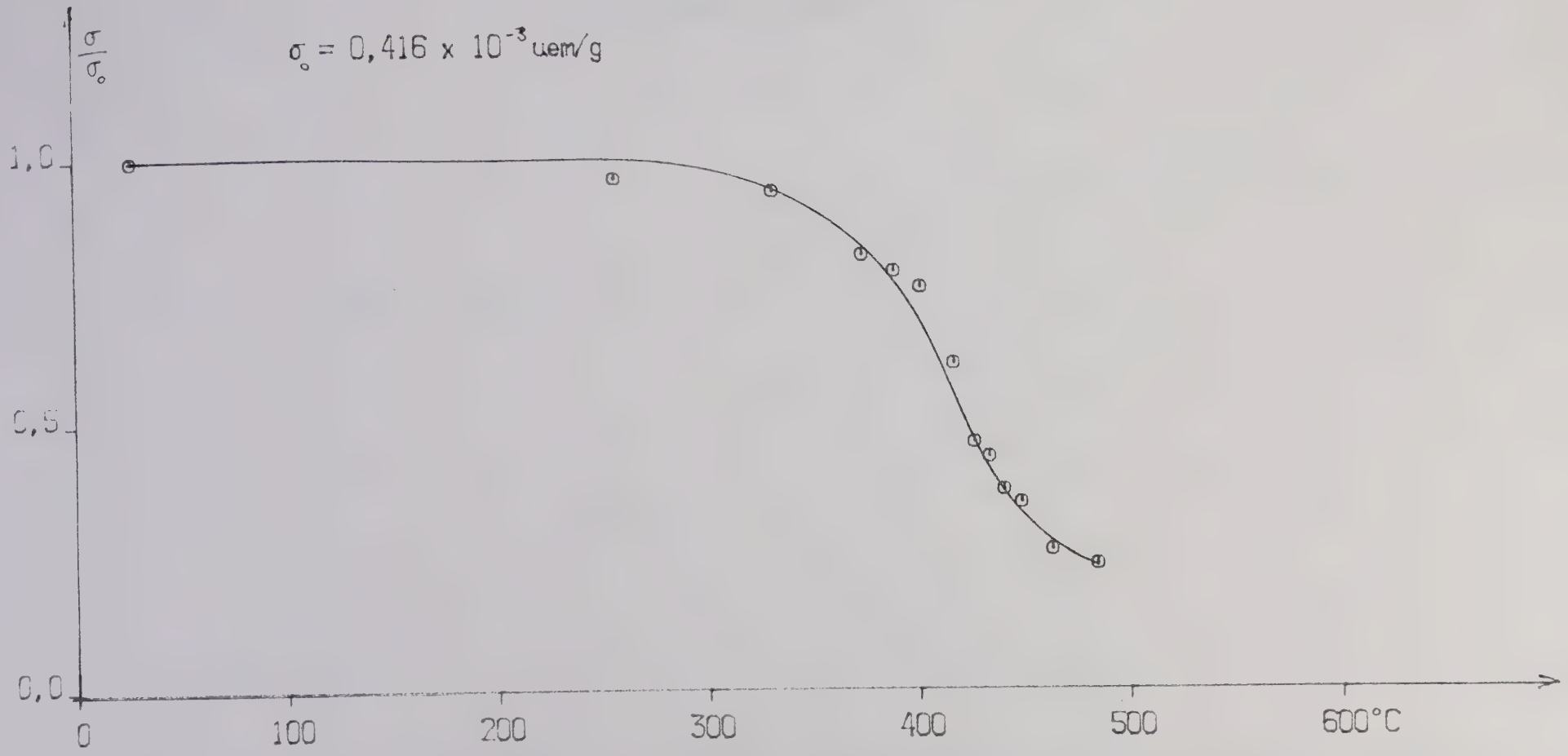

Figure 8: Diminution thermique de l'[ARI + ARV] (406°C; 10 oe; 4 hrs) de l'échantillon R1 (chauffé à l'air, avant l'expérience de réduction).

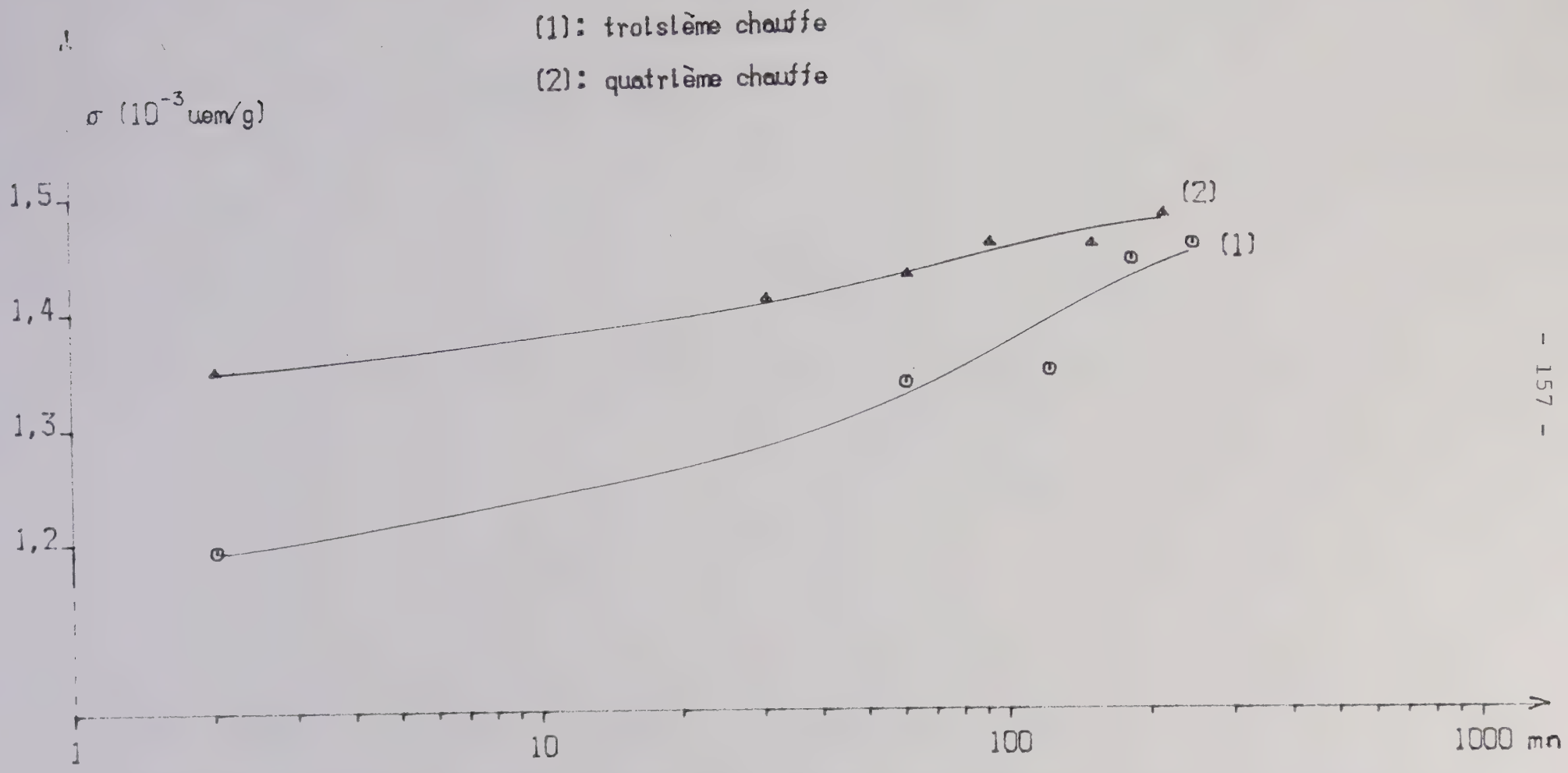

Figure 9: Evolution de l'aimantation induite au cours du temps de chauffe à 404°C de l'échantillon R1

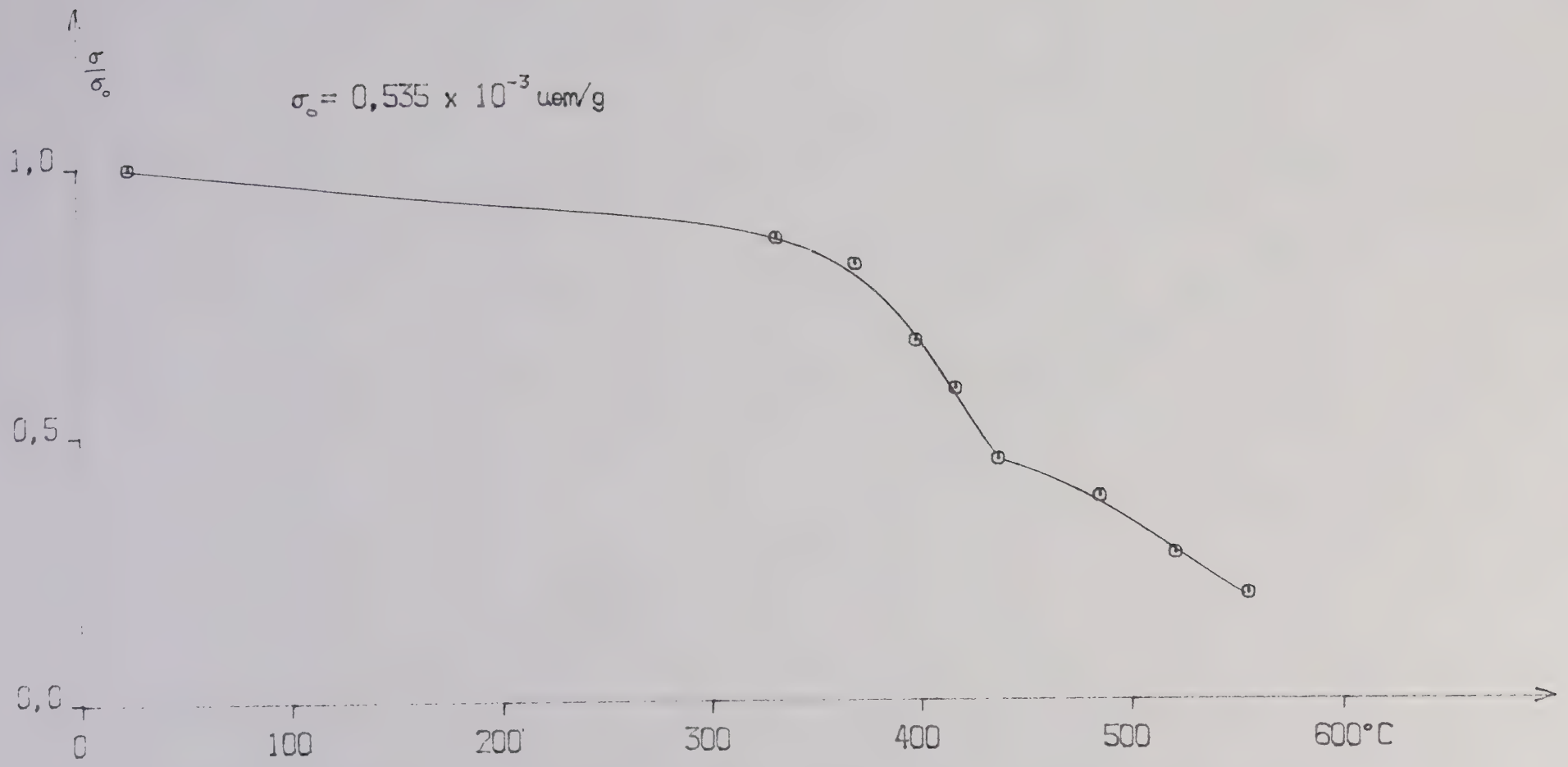

Figure 10: Diminution thermique d'une aimantation rémanente acquise par l'échantillon R1 à 404°C sous un champ de 10 oe (cinquième chauffe)

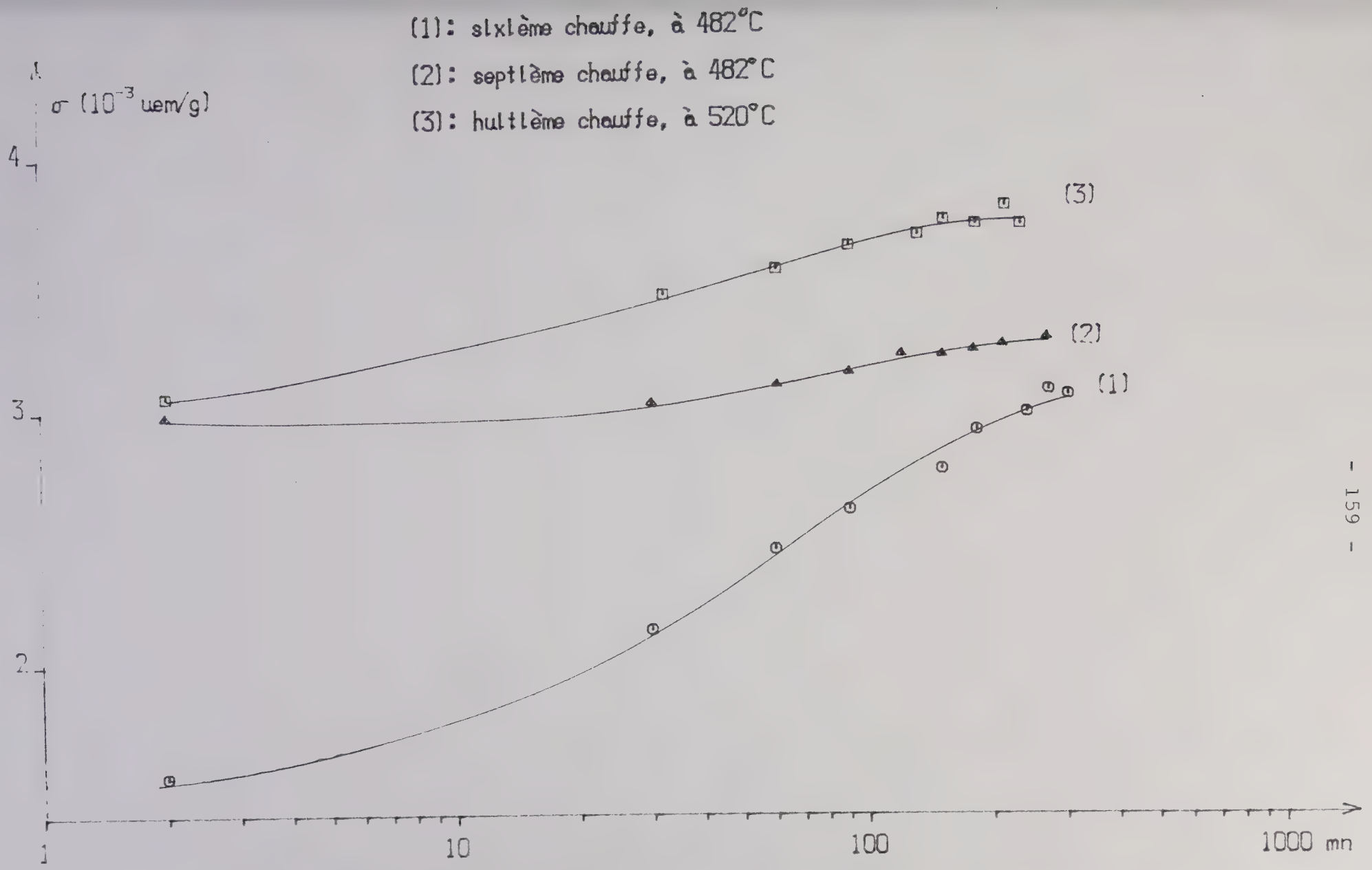

Figure 11: Evolution de l'aimantation induite au cours du temps de chauffe à différents paliers de température de l'échantillon R1.

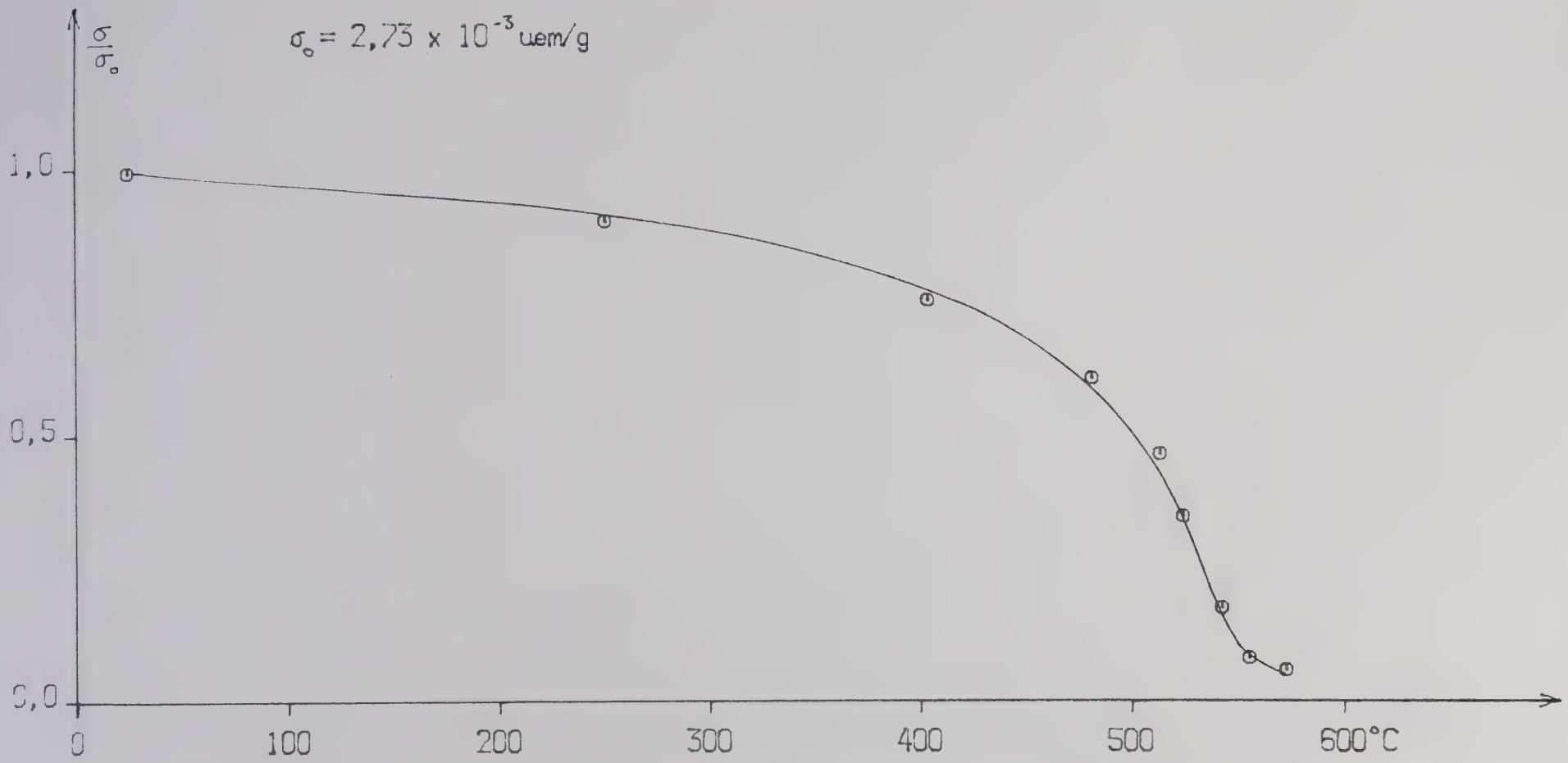

Figure 12: Diminution thermique d'une aimantation rémanente acquise par l'échantillon R1 à 520°C sous un champ de 10 oe appliqué pendant 8,5 heures (mesurée à chaud: neuvième chauffe)

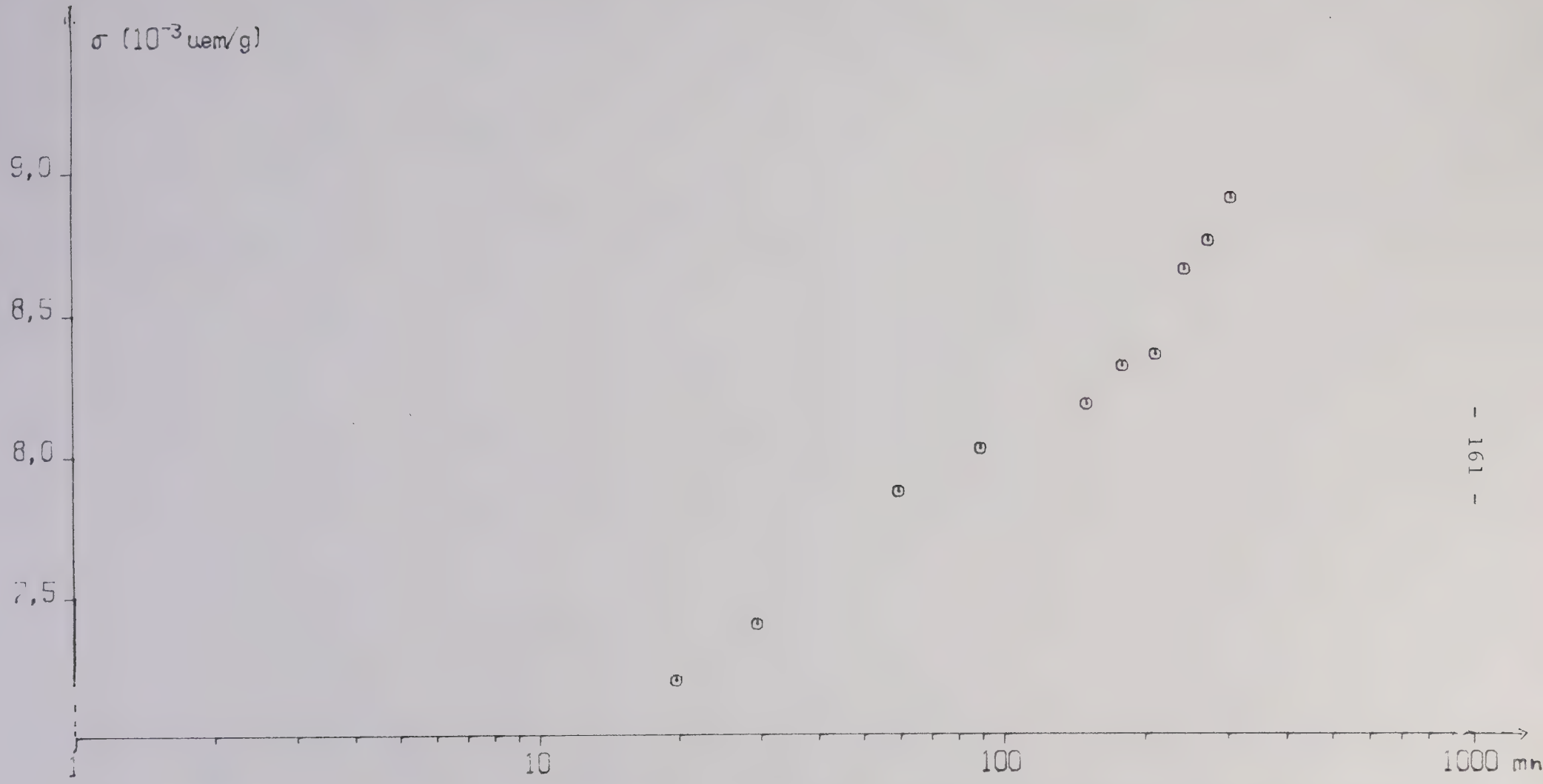

Figure 13: Evolution de l'aimantation induite au cours du temps de chauffe a 600°C de l'échantillon R1 (dixième chauffe)

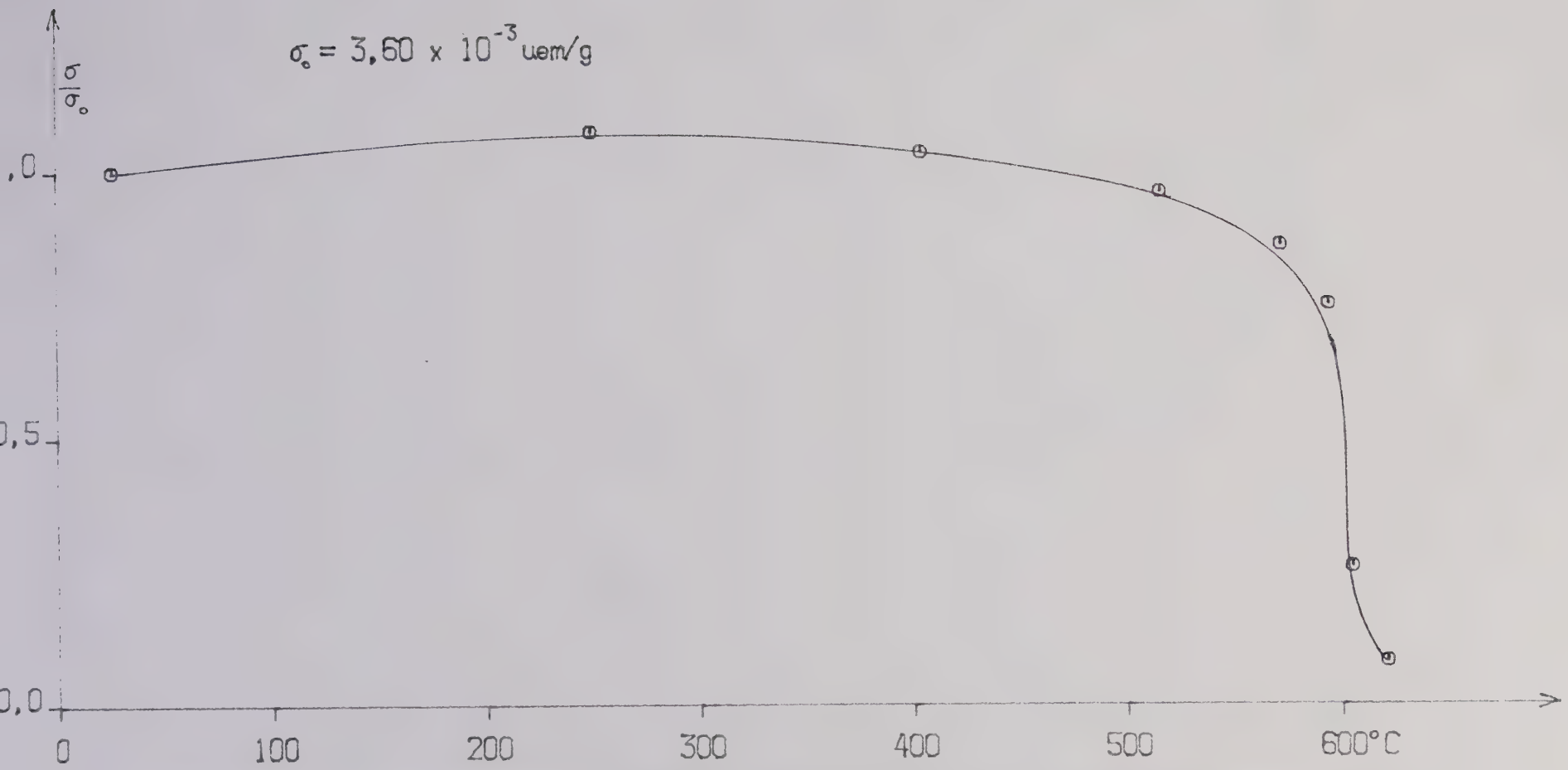

Figure 14: Diminution thermique de l'[ARI + ARV](600°C; 10 oe; 5 hrs) de l'échantillon R1 (mesurée à chaud; onzième chauffe)

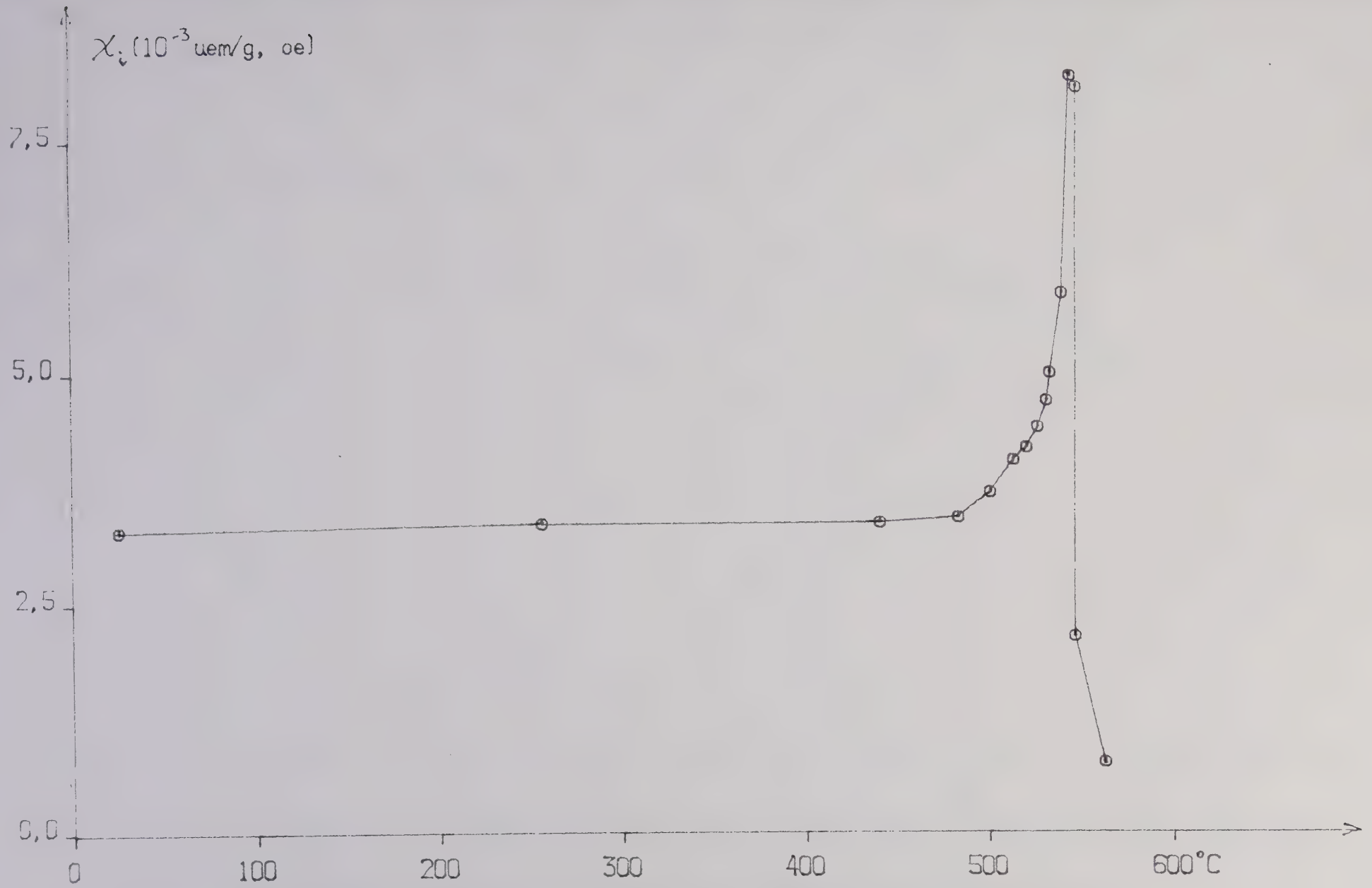

Figure 15: Susceptibilité initiale en fonction de la température de l'échantillon R1 (mesurée à chaud; douzième chauffe)

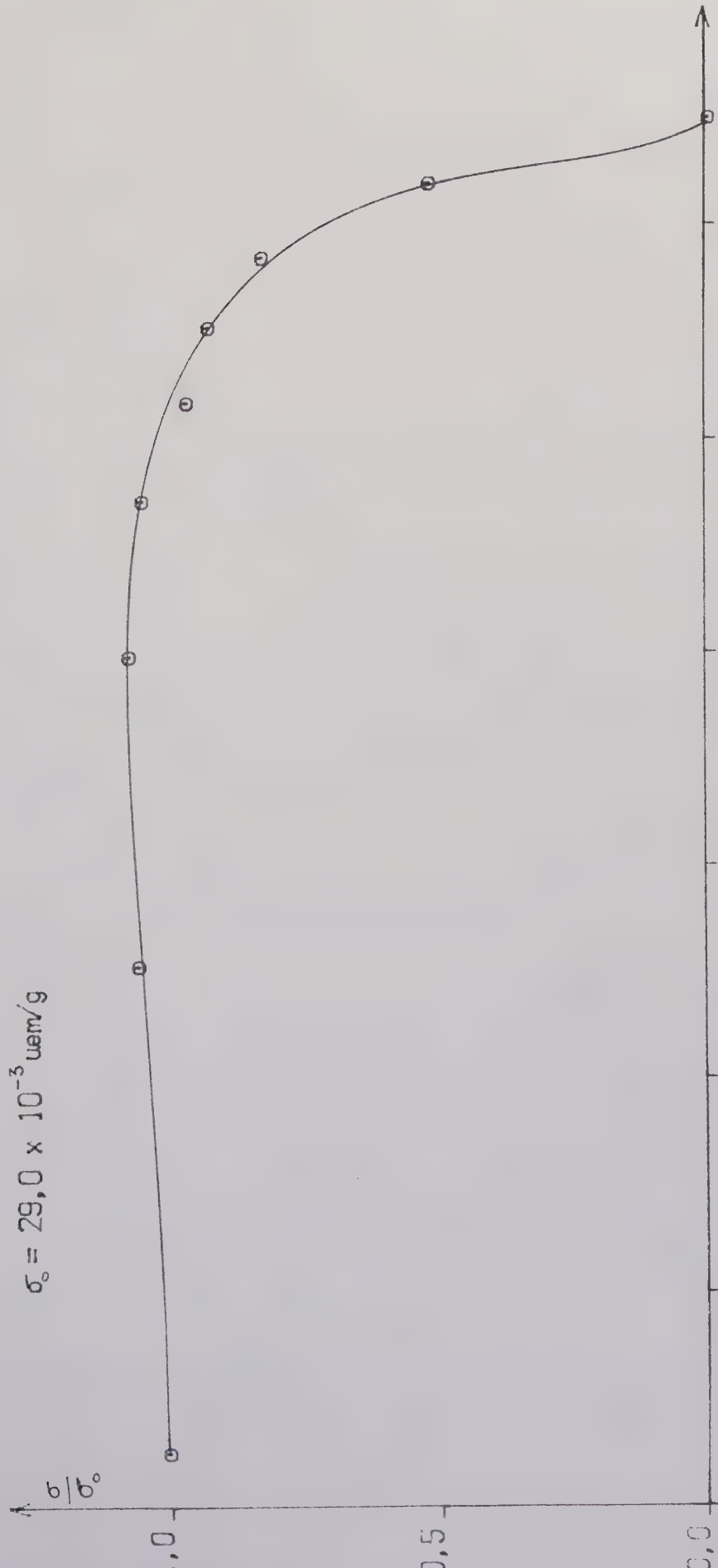

Figure 16: Diminution thermique de l'ATR (650--610°C; 10 oe) de l'échantillon R1 (mesurée à chaud; quatorzième chauffe)

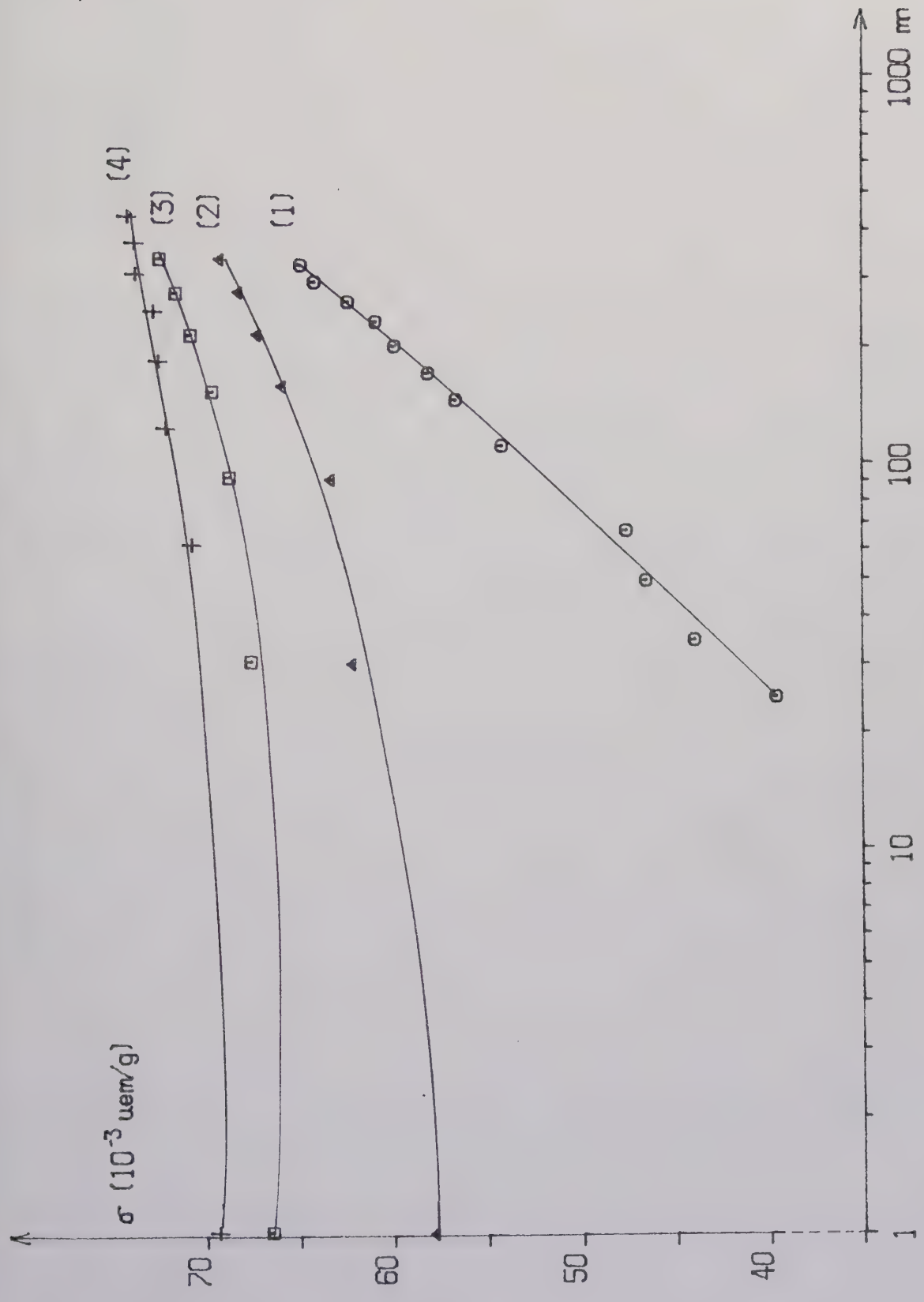

Figure 17: Evolution de l'aimantation induite de l'échantillon R2 pendant la durée du palier de quatre chauffes successives considérées séparément

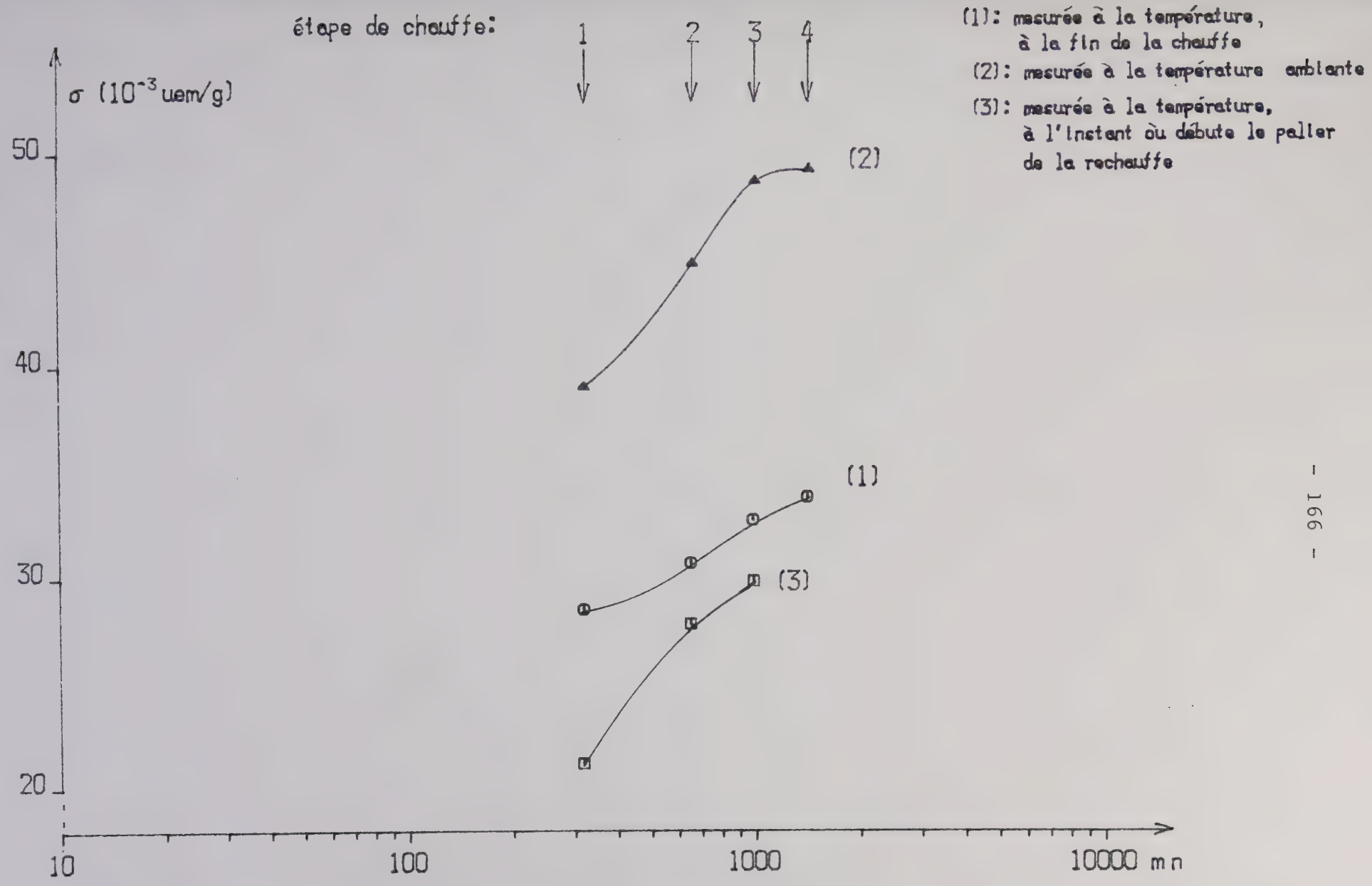

Figure 18: Aimantation rémanente acquise par l'échantillon R2 pendant quatre chauffes successives à 440°C separées par des refroidissements successifs à la température ambiante.

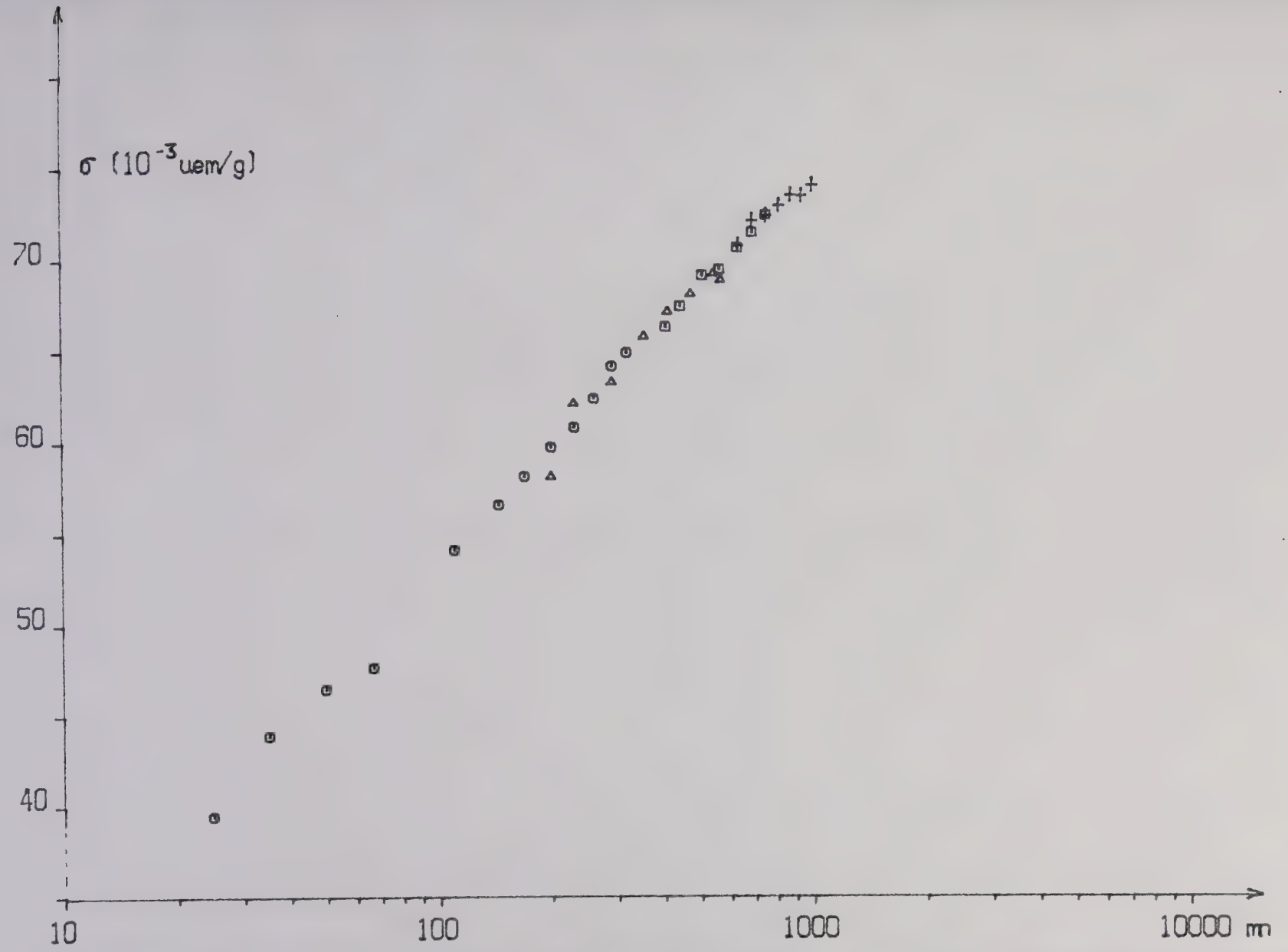

Figure 19: Croissance cumulée de l'aimantation induite au cours de quatre chauffes successives à 440°C de l'échantillon R2 (l'abscisse de chaque point est le temps cumulé correspondant à la durée totale des paliers de chauffe précédents)

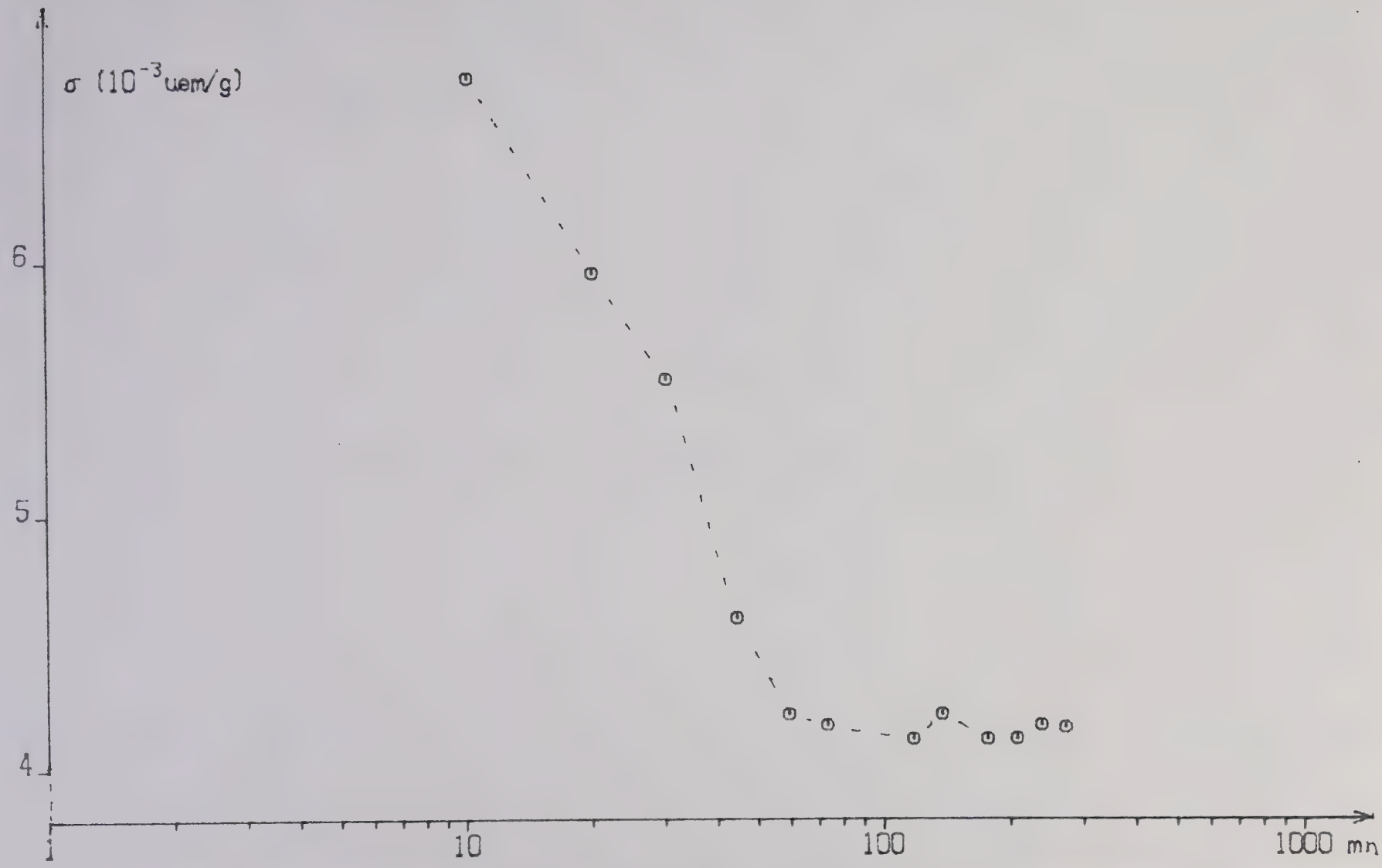

Figure 20: Evolution de l'aimantation induite au cours du temps de chauffe à 478°C de l'échantillon R3 (deuxième chauffe)

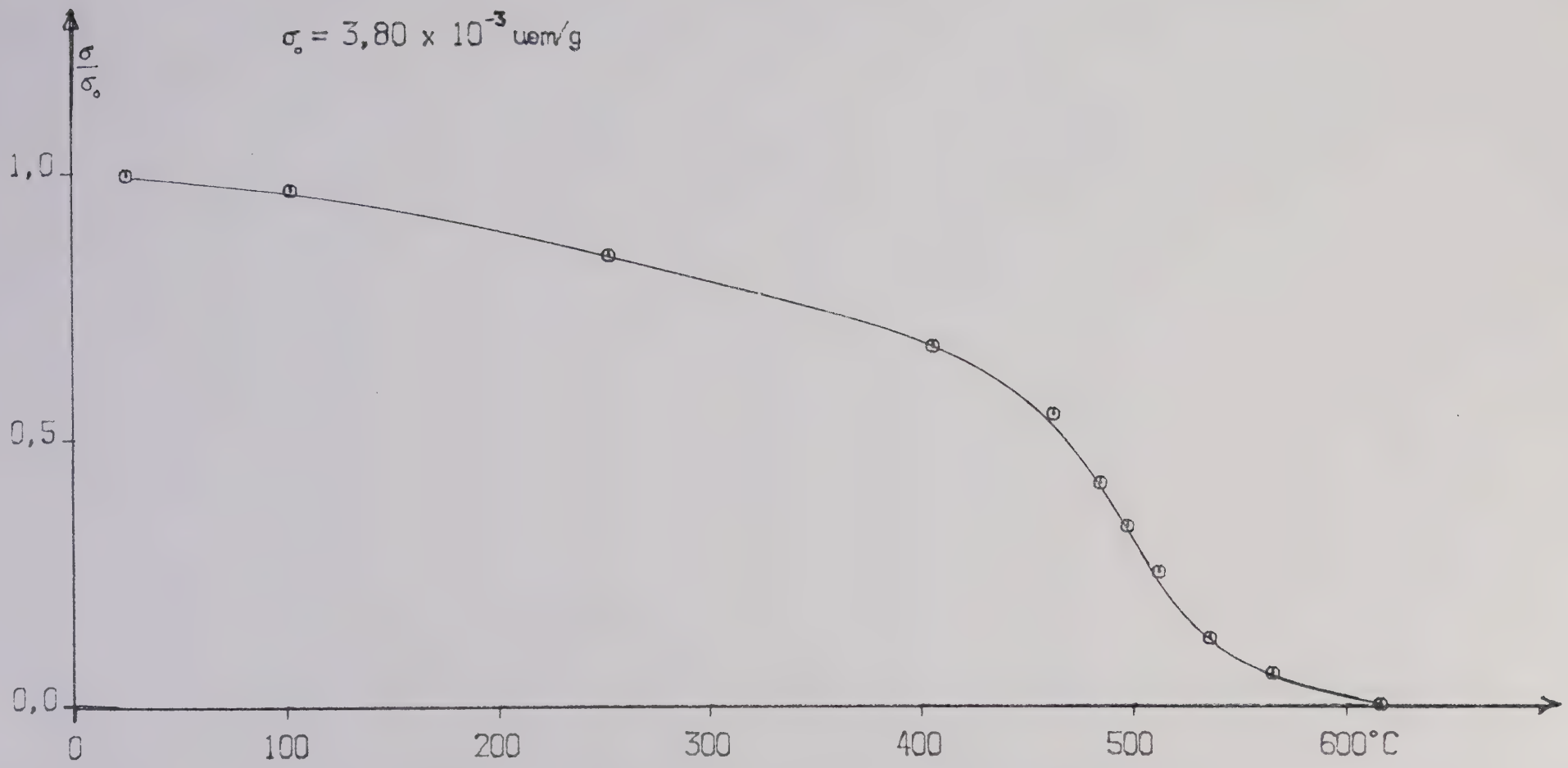

Figure 21: Diminution thermique de l'aimantation rémanente acquise à 477°C par l'échantillon R3 (troisième chauffe)

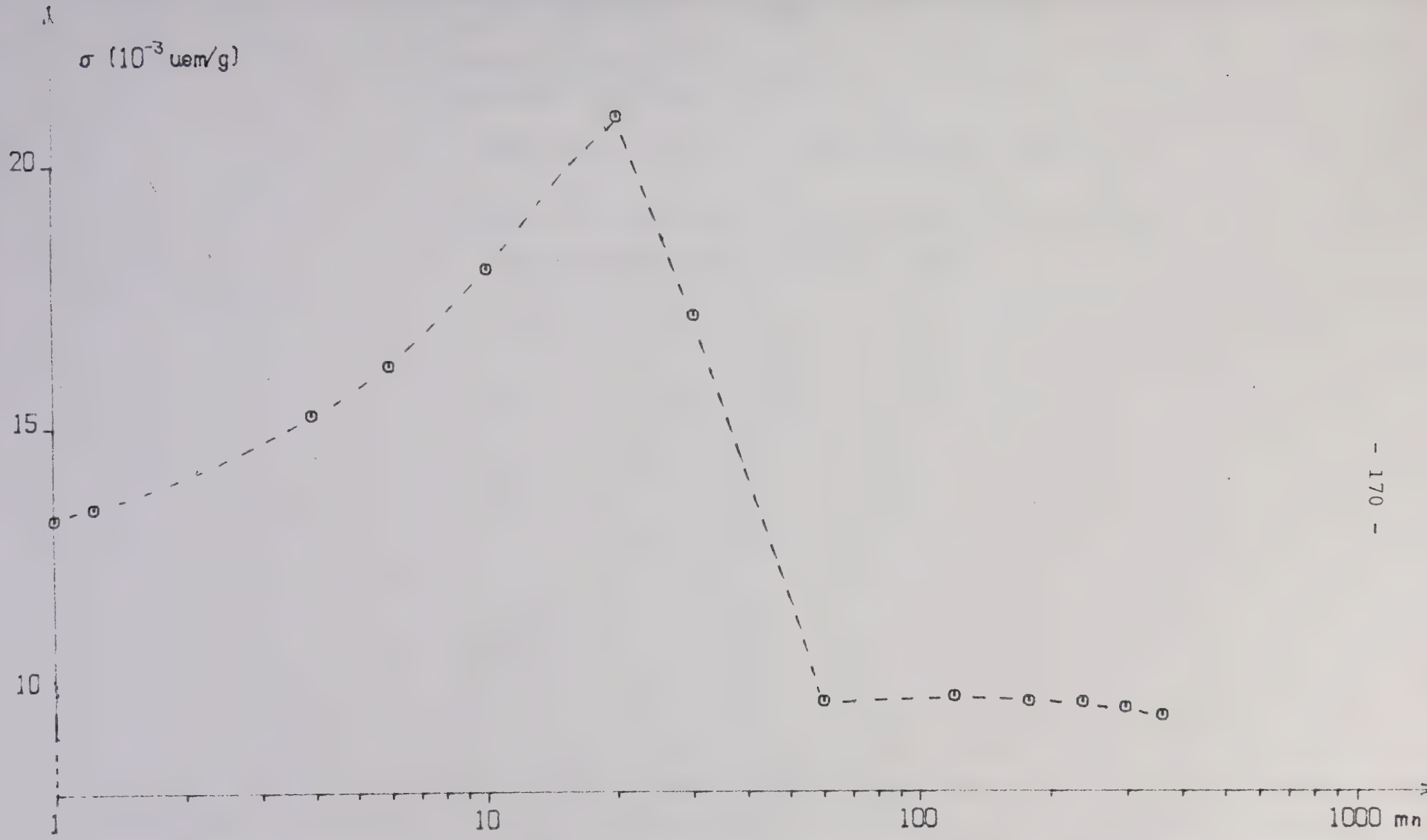

Figure 22: Evolution de l'aimantation induite au cours du temps de chauffe à 416°C de l'échantillon R4 (deuxième chauffe)

⊙ : $\frac{\text{masse de charbon actif}}{\text{masse de MAPICO-Black}} = 0,38$

▲ : $\frac{\text{masse de charbon actif}}{\text{masse de MAPICO-Black}} = 3,72$

⊡ : même échantillon que ▲ , après la chauffe à 560°C

\+ : échantillon dans lequel le kaolin utilisé a été, avant utilisation, mélangé avec du charbon actif puis chauffé

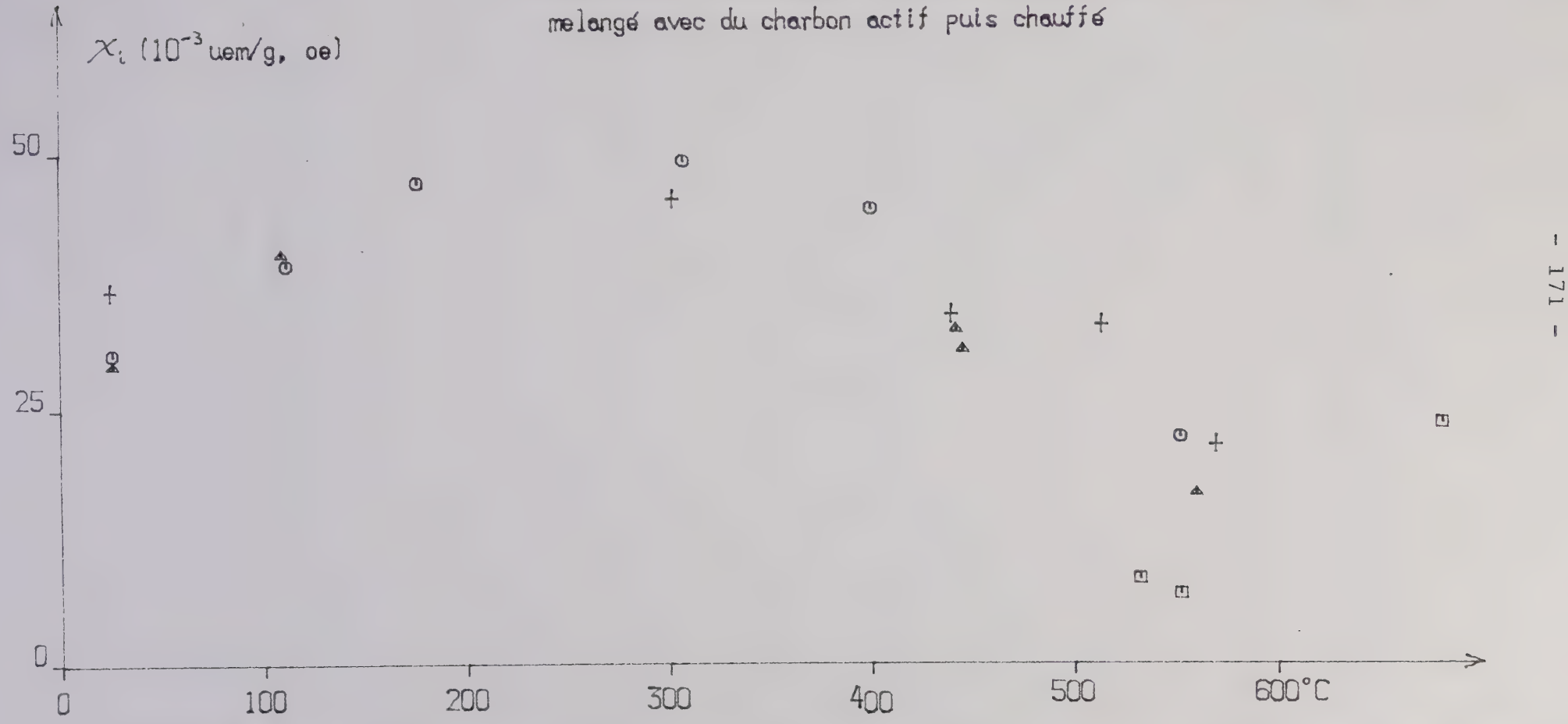

Figure 23: Susceptibilité initiale à la température ambiante d'un échantillon de MAPICO-Black, après chauffe

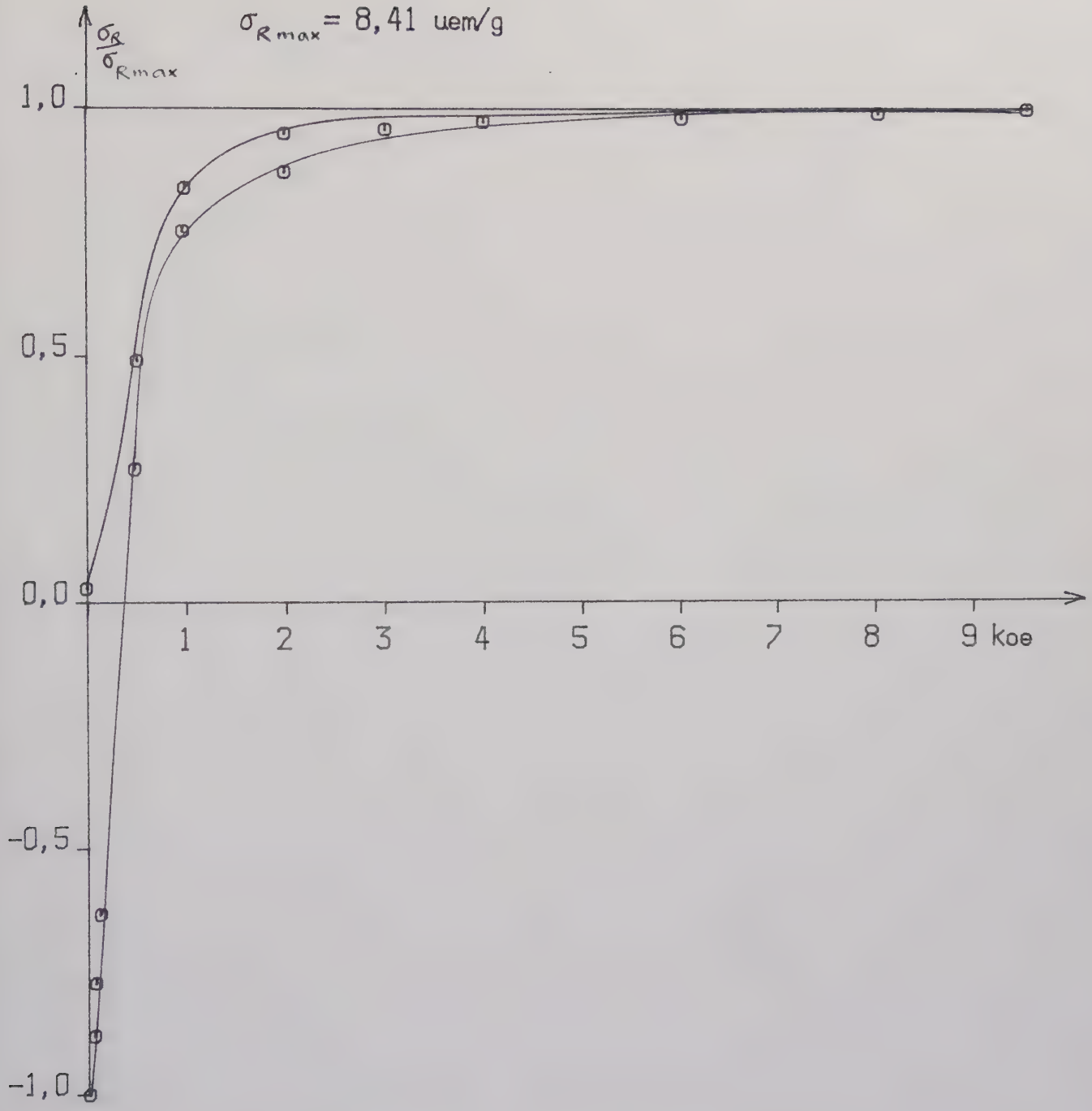

Figure 24 a: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation rémanente de la pastille I après la chauffe à 582°C sous vide.

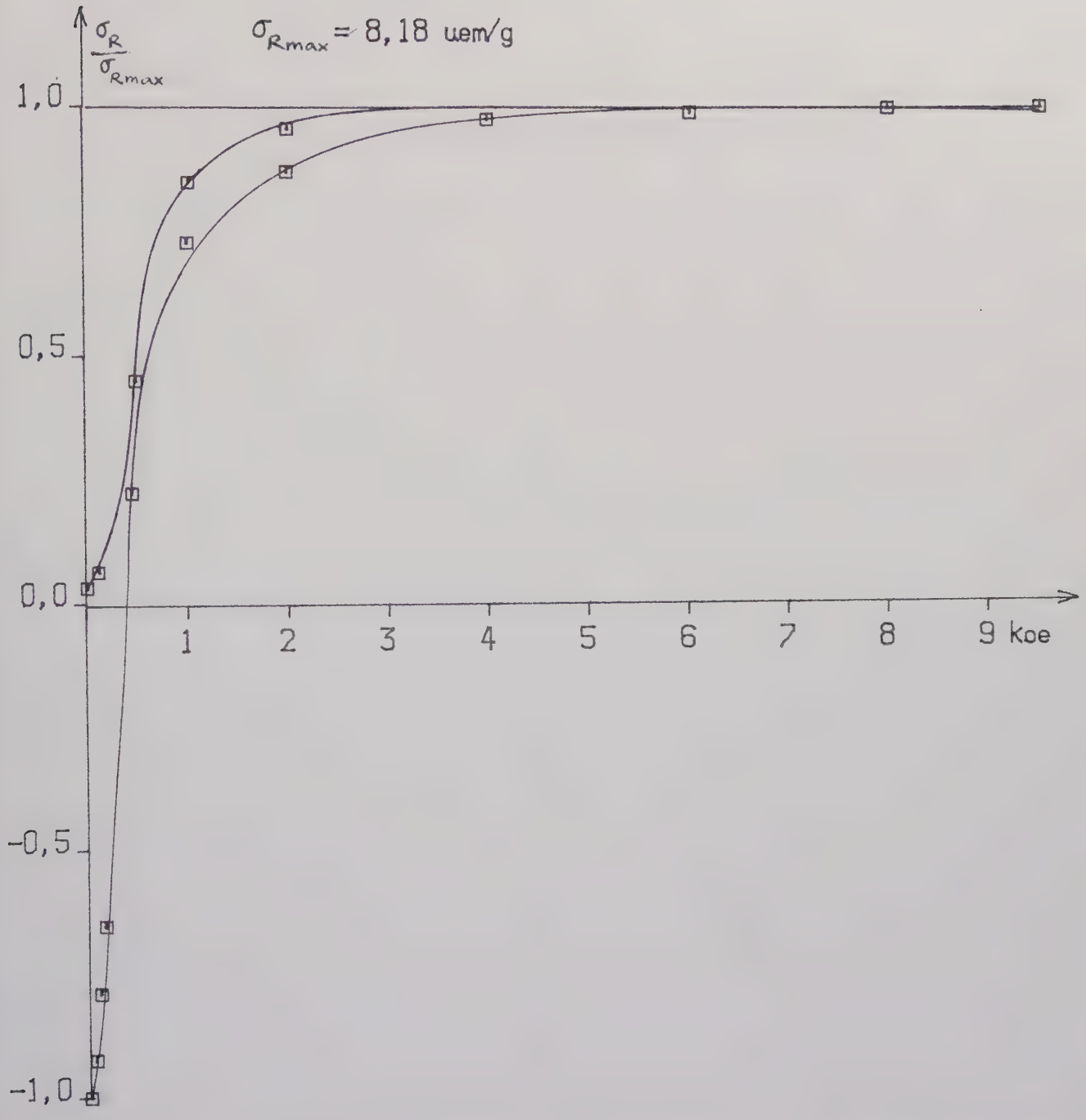

Figure 24 b: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation rémanente de la pastille IV après la chauffe á 582°C sous vide.

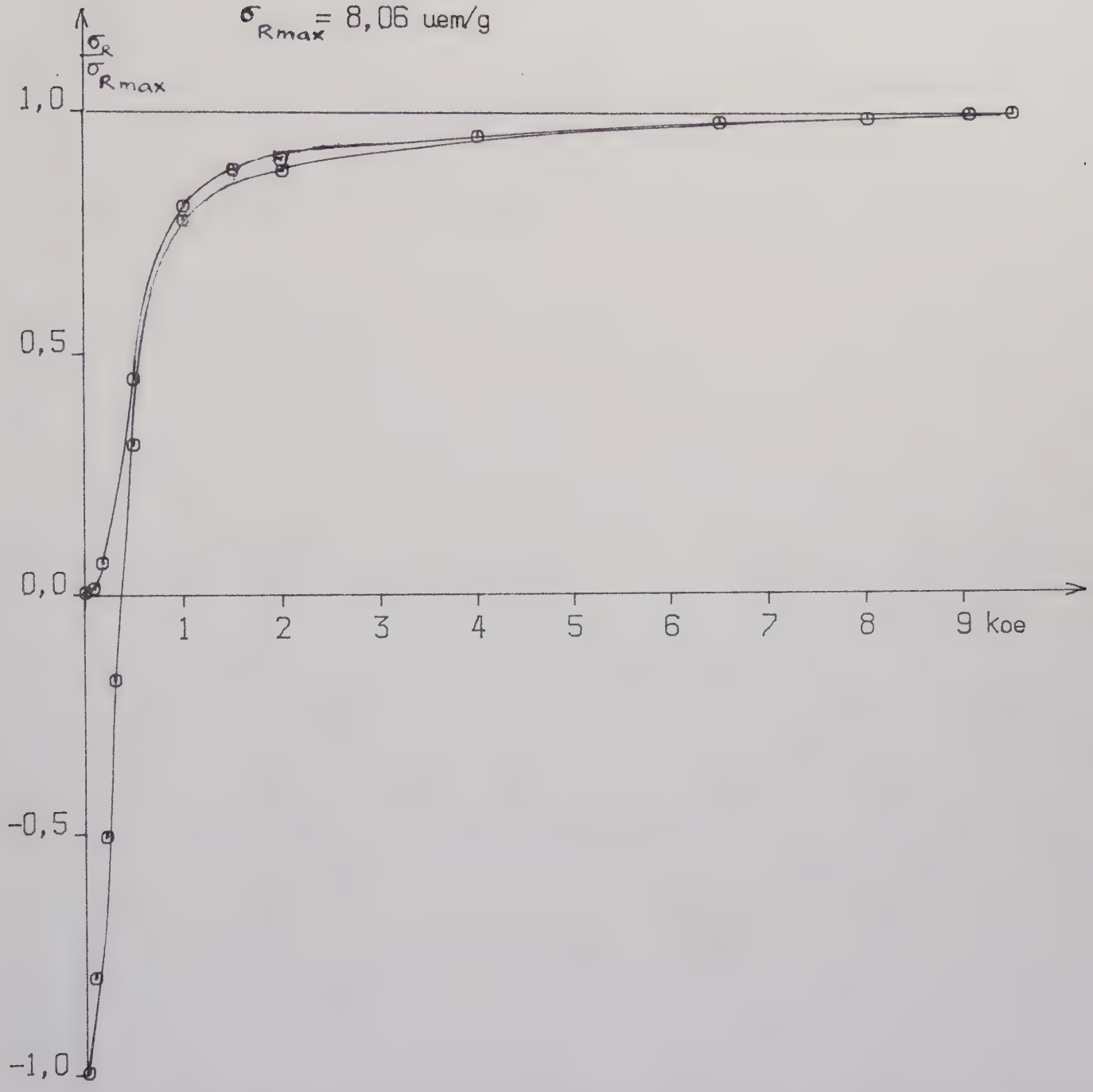

Figure 25 a: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation rémanente de la pastille I après la chauffe à 652°C sous vide.

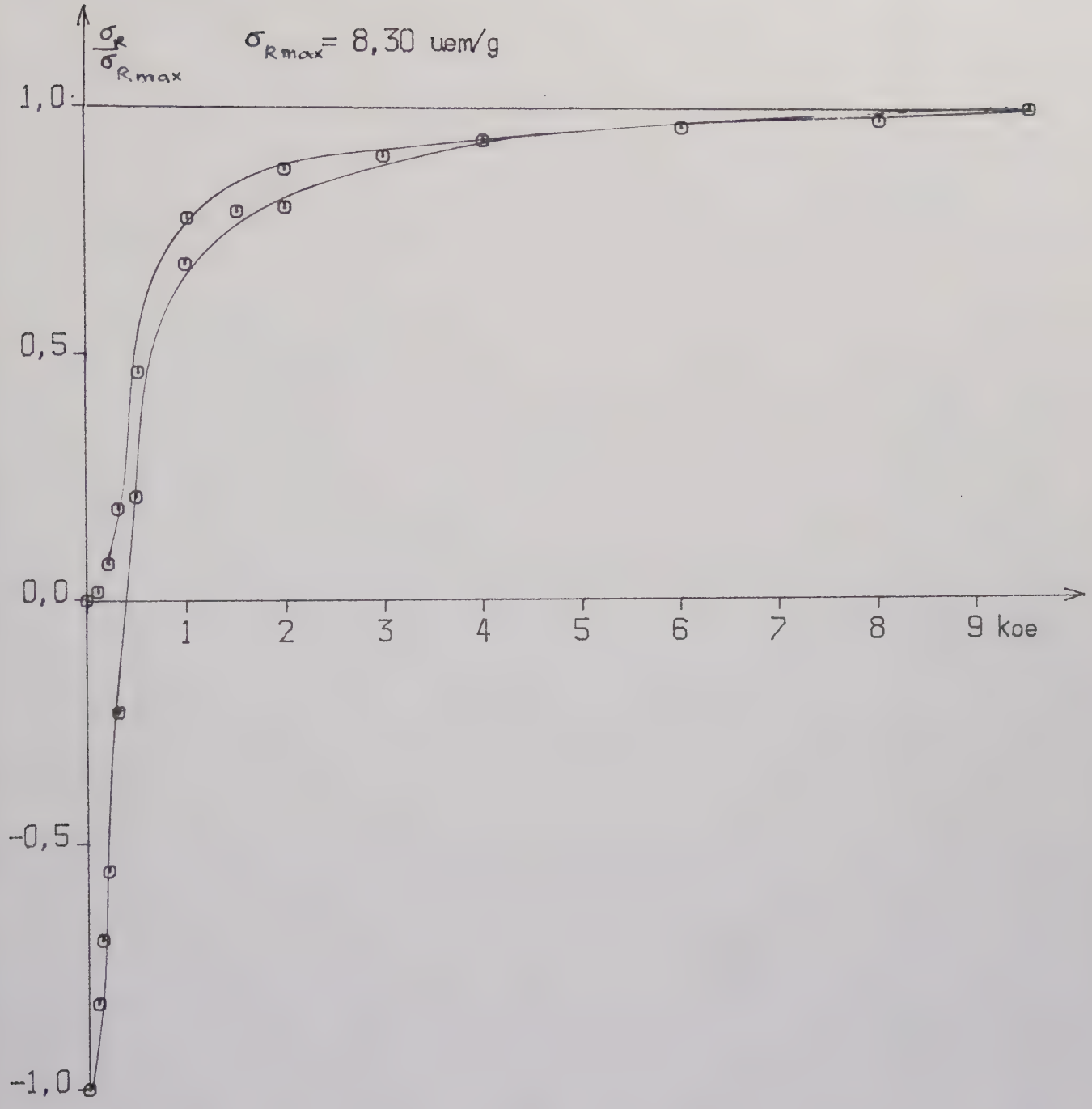

Figure 25 b: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation rémanente de la pastille IV après la chauffe à 652°C sous vide.

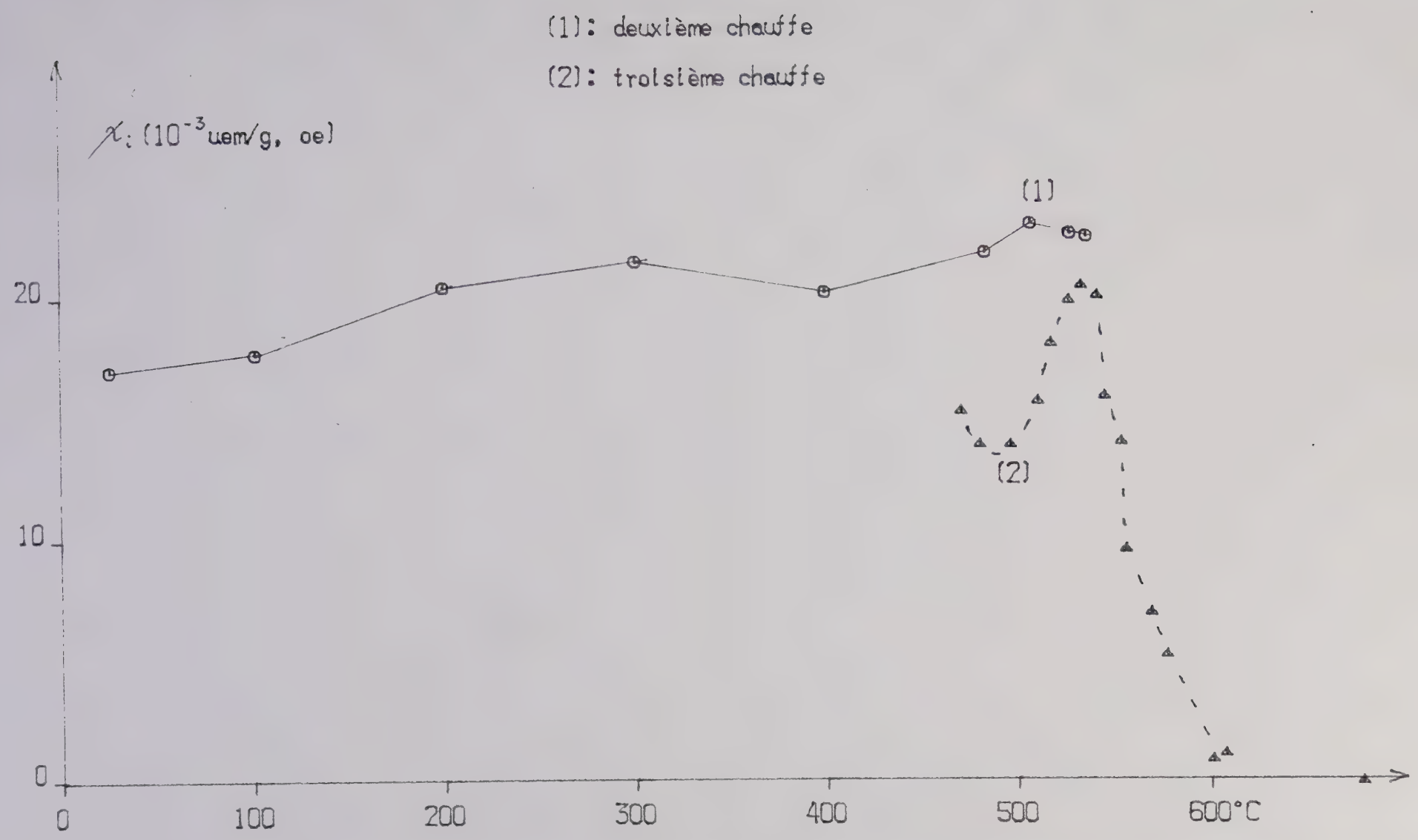

Figure 26: Susceptibilité initiale, mesurée à chaud, en fonction de la température de l'échantillon R7

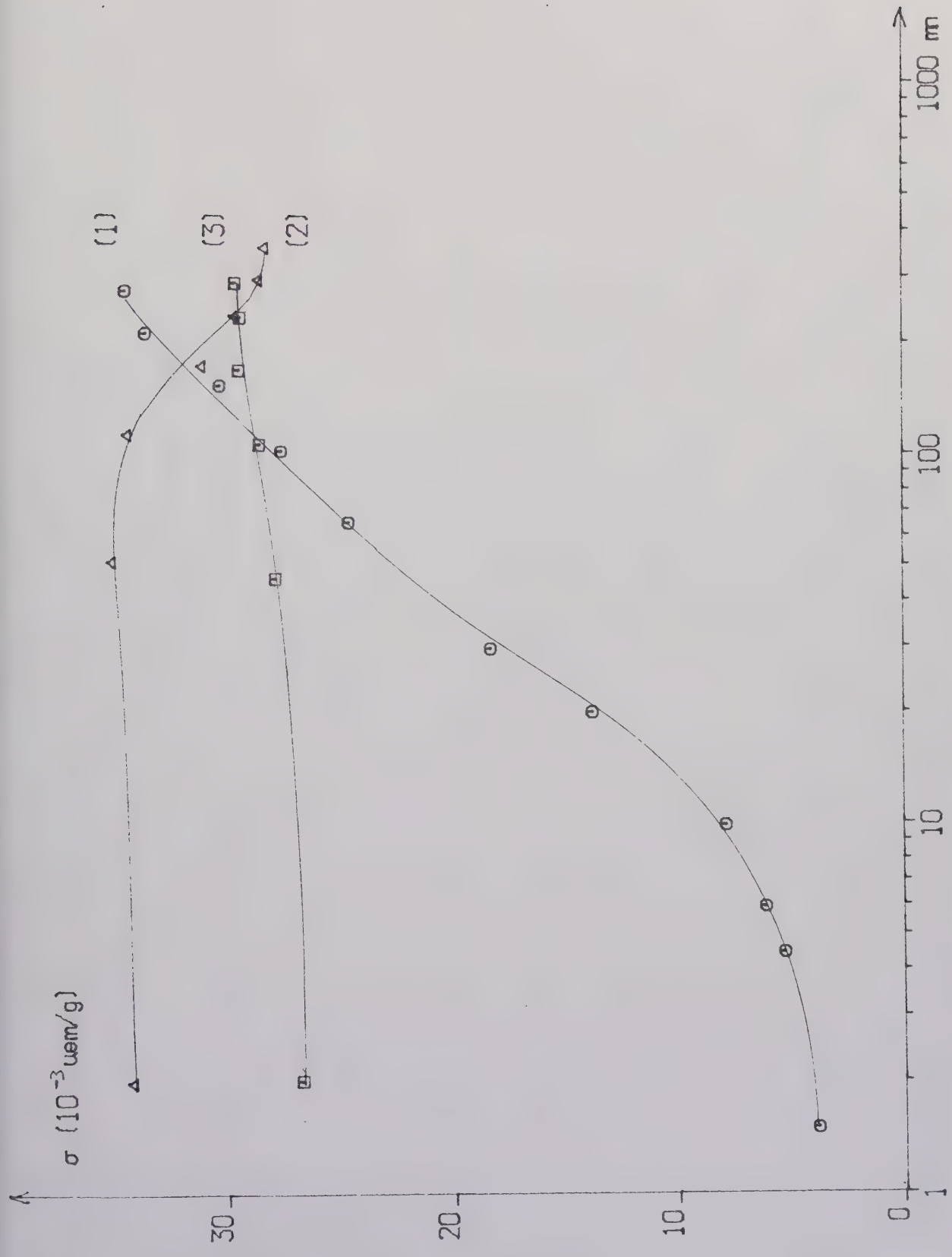

Figure 27: Evolution au cours du temps de l'aimantation induite pendant trois chauffes à 476°C de l'échantillon R8 (première, deuxième, et troisième chauffes)

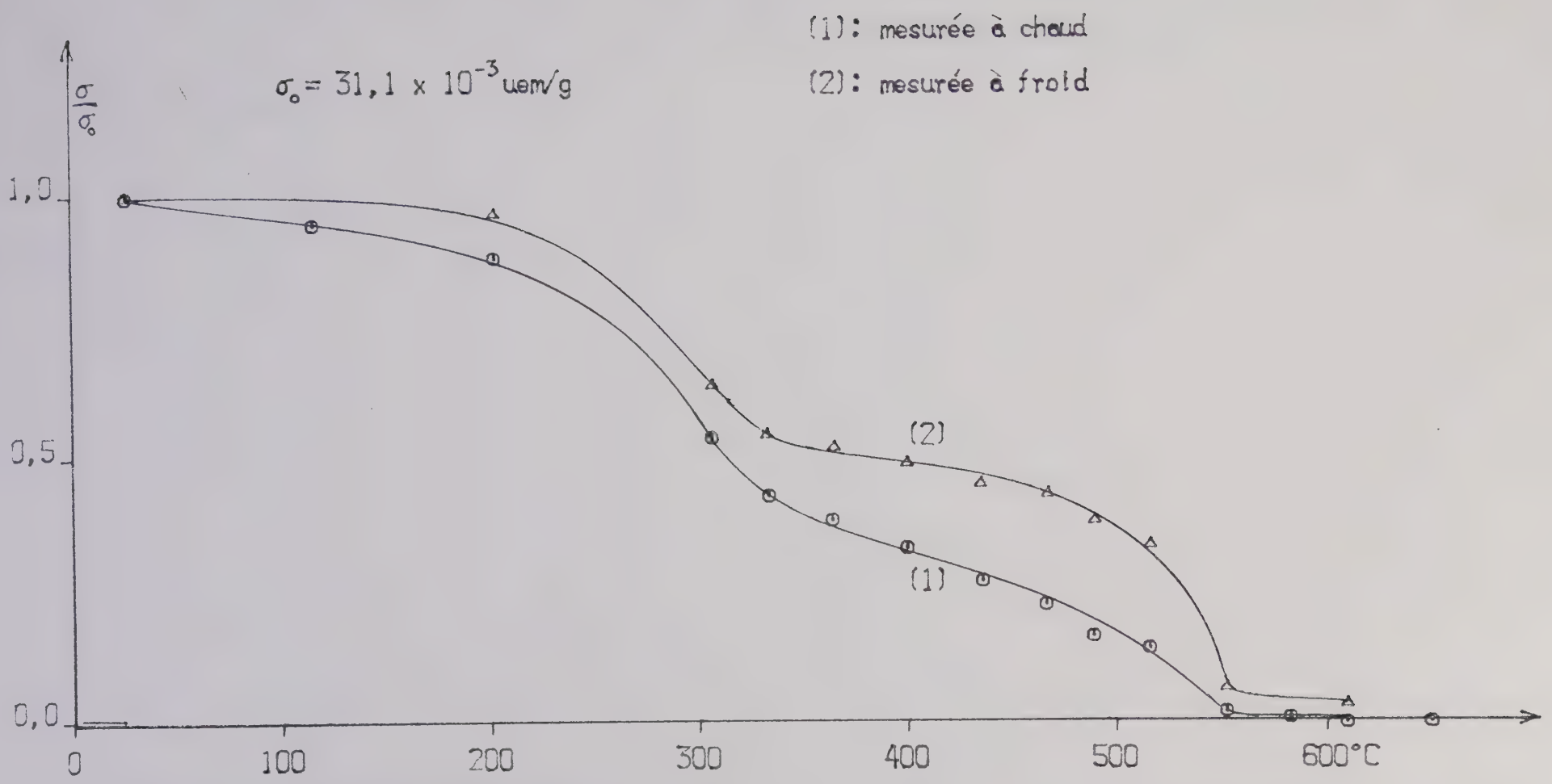

Figure 28: Désaimantation thermique de l'ARC (476°C; 5 oe; 15 hrs) de l'échantillon R8 (quatrième chauffe)

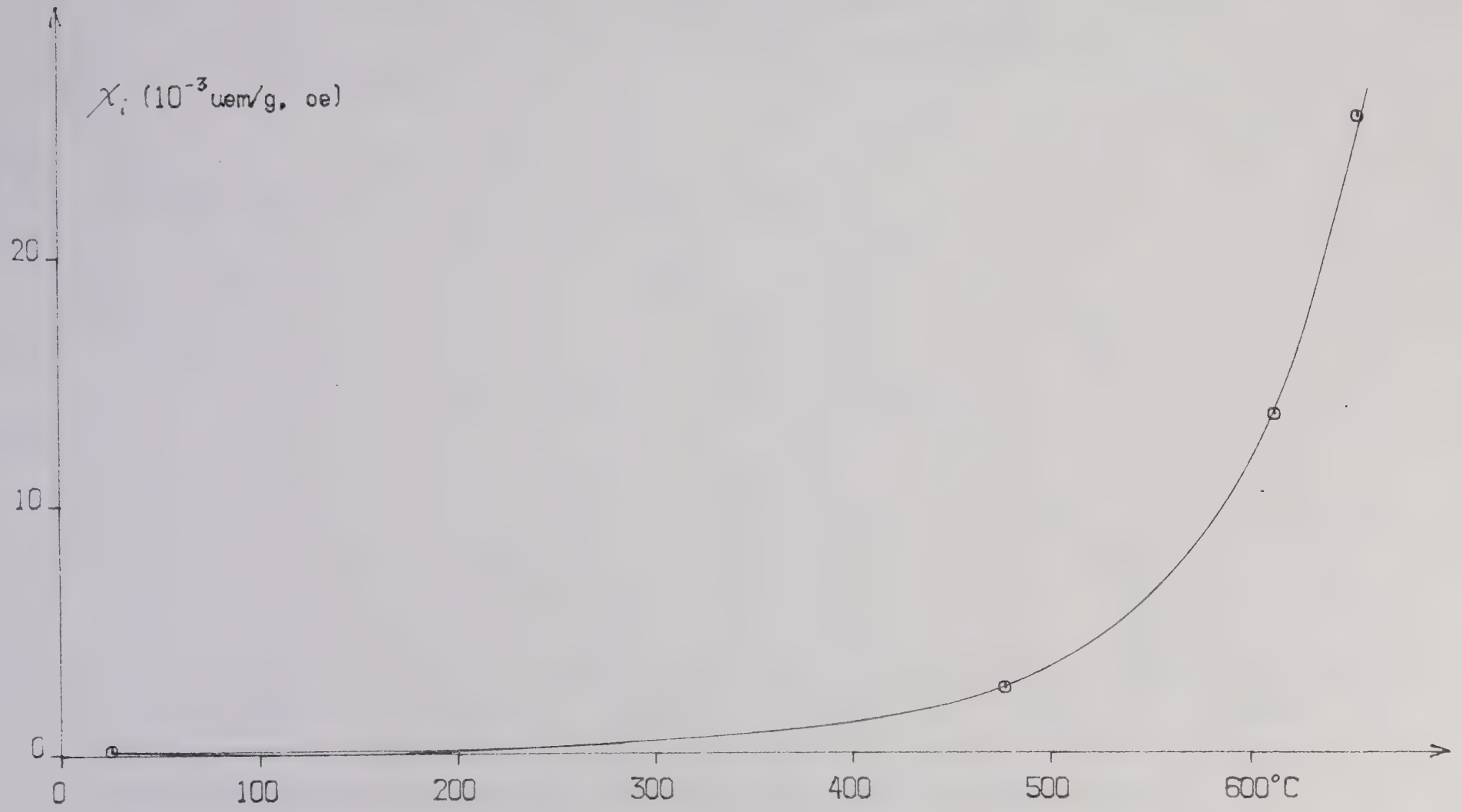

Figure 29: Effet de la chauffe sur la susceptibilité initiale à la température ambiante de l'échantillon R B (quatrième chauffe)

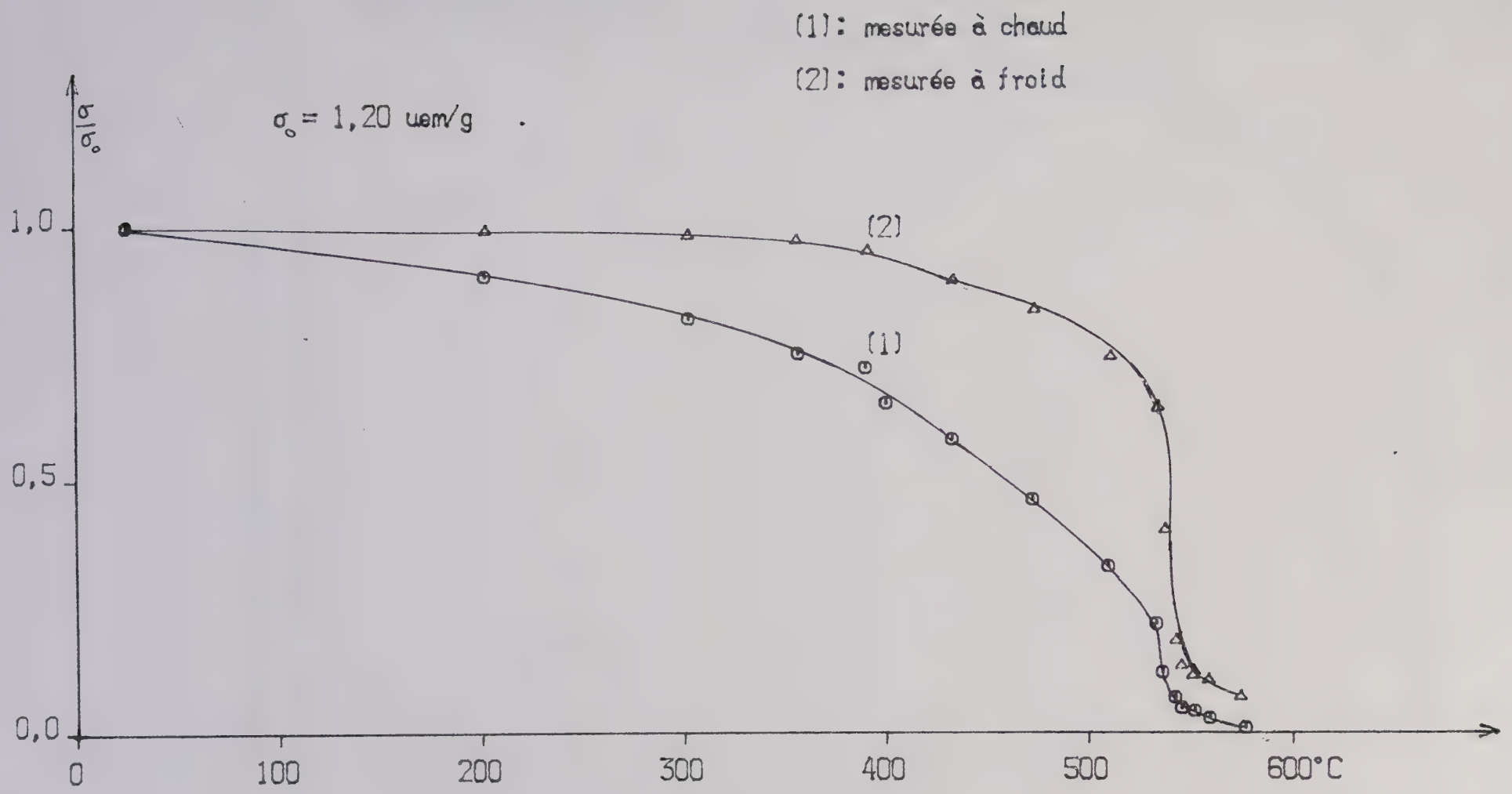

Figure 30: Diminution thermique de l'ATR (637—20°C; 1 oe) de l'échantillon R10 (troisième chauffe)

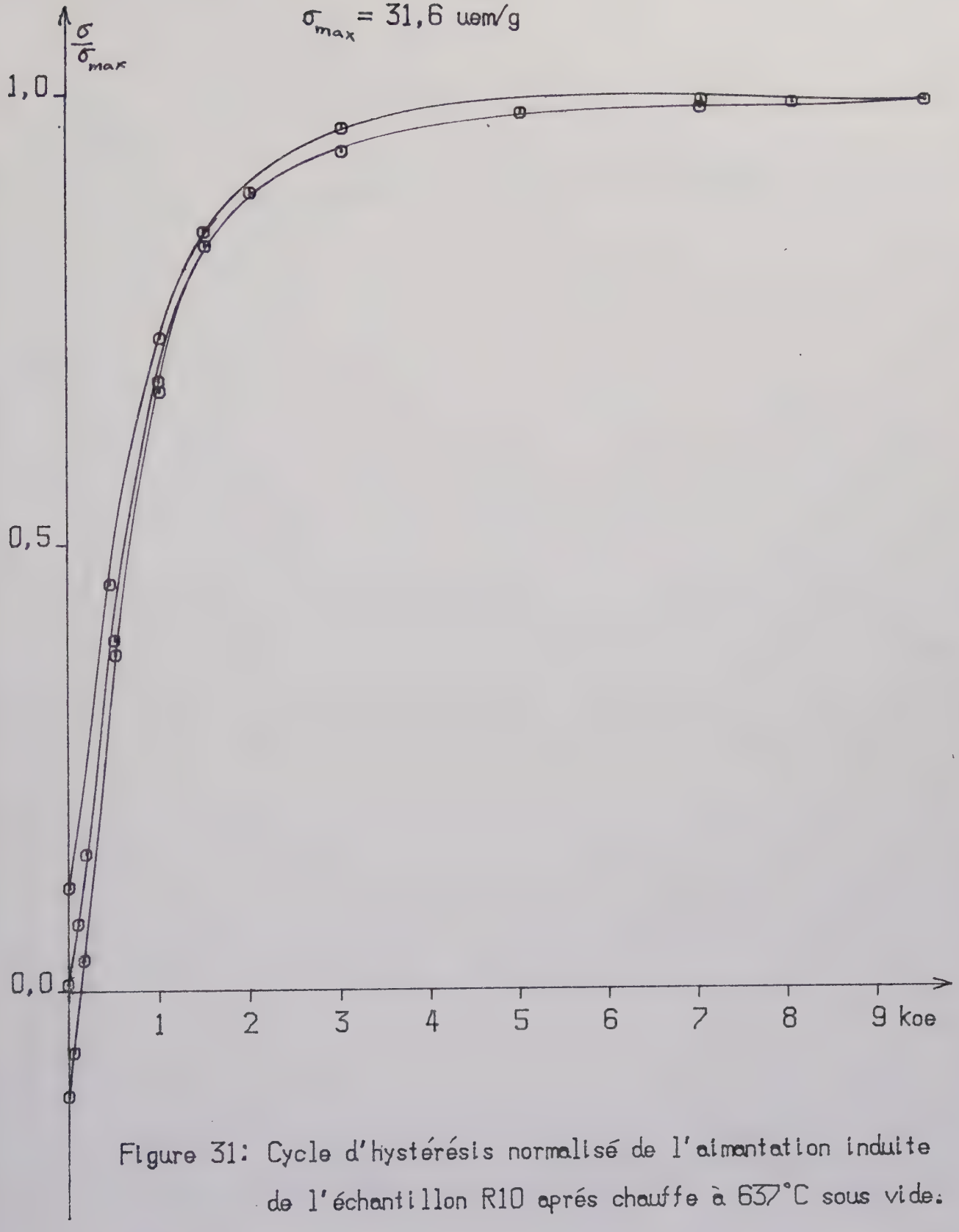

Figure 31: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation induite de l'échantillon R10 aprés chauffe à 637°C sous vide.

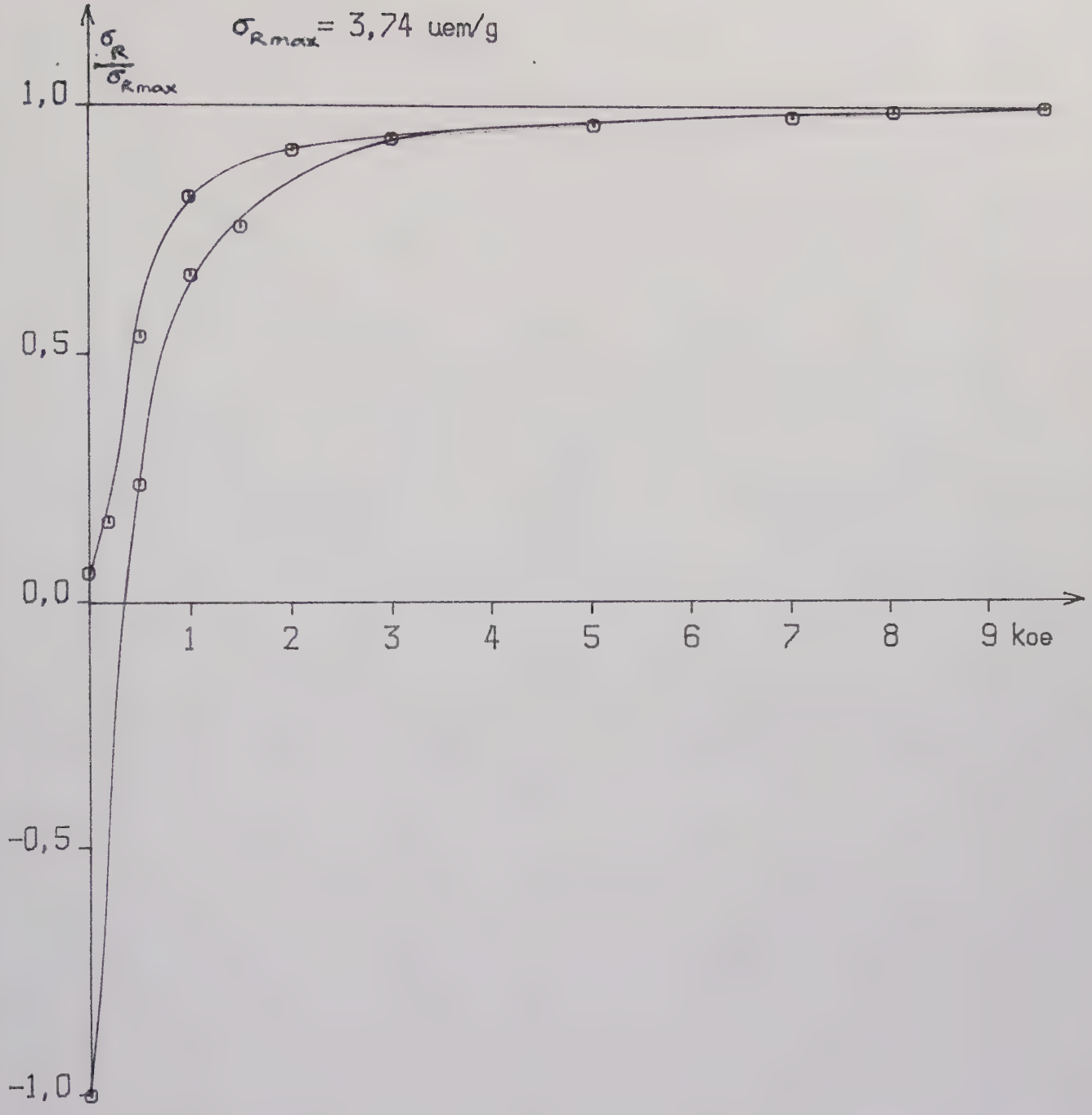

Figure 32: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation rémanente de l'échantillon R10 après chauffe à 637°C sous vide

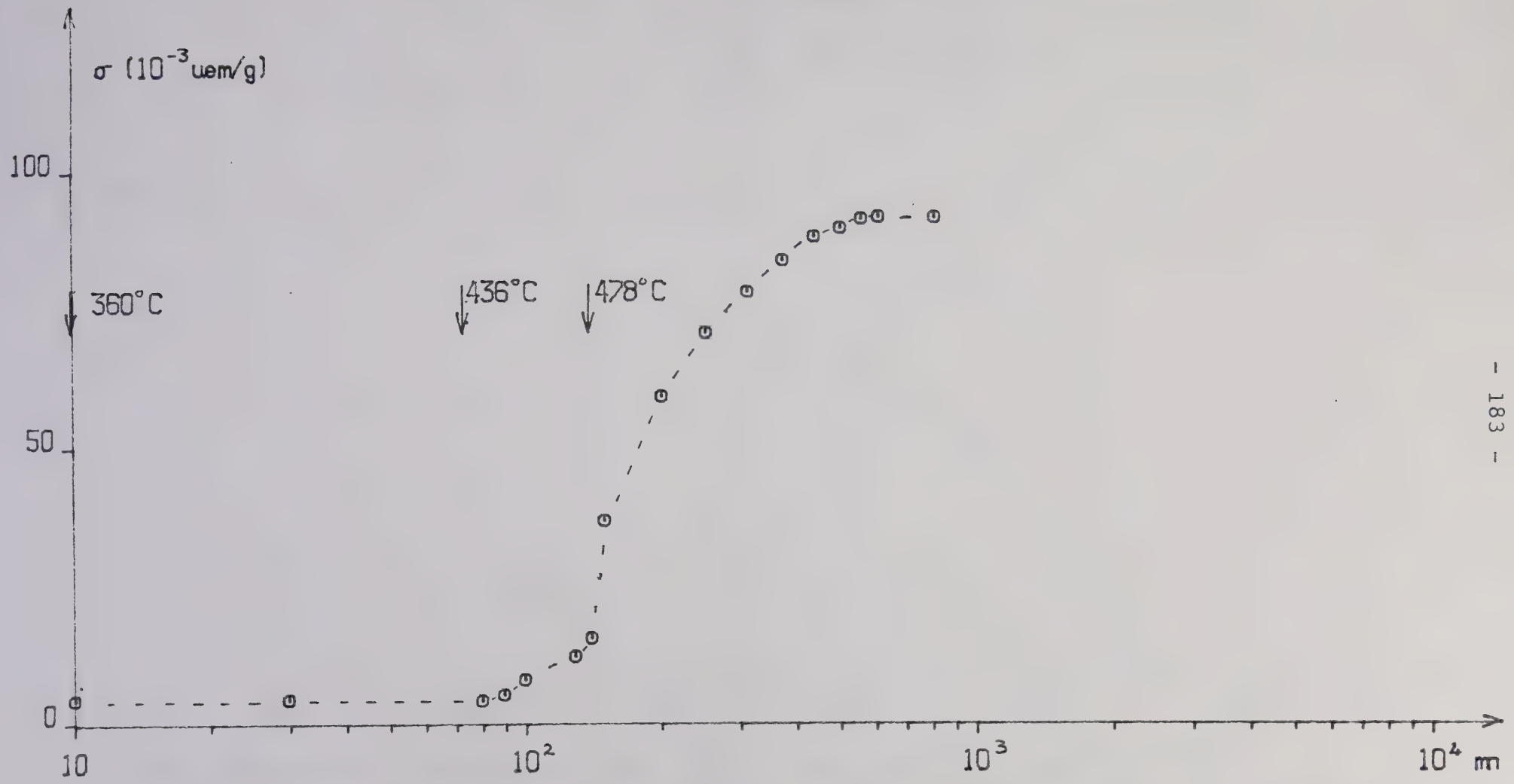

Figure 33: Evolution de l'aimantation induite au cours du temps de chauffe à différents paliers de température de l'échantillon R11 .

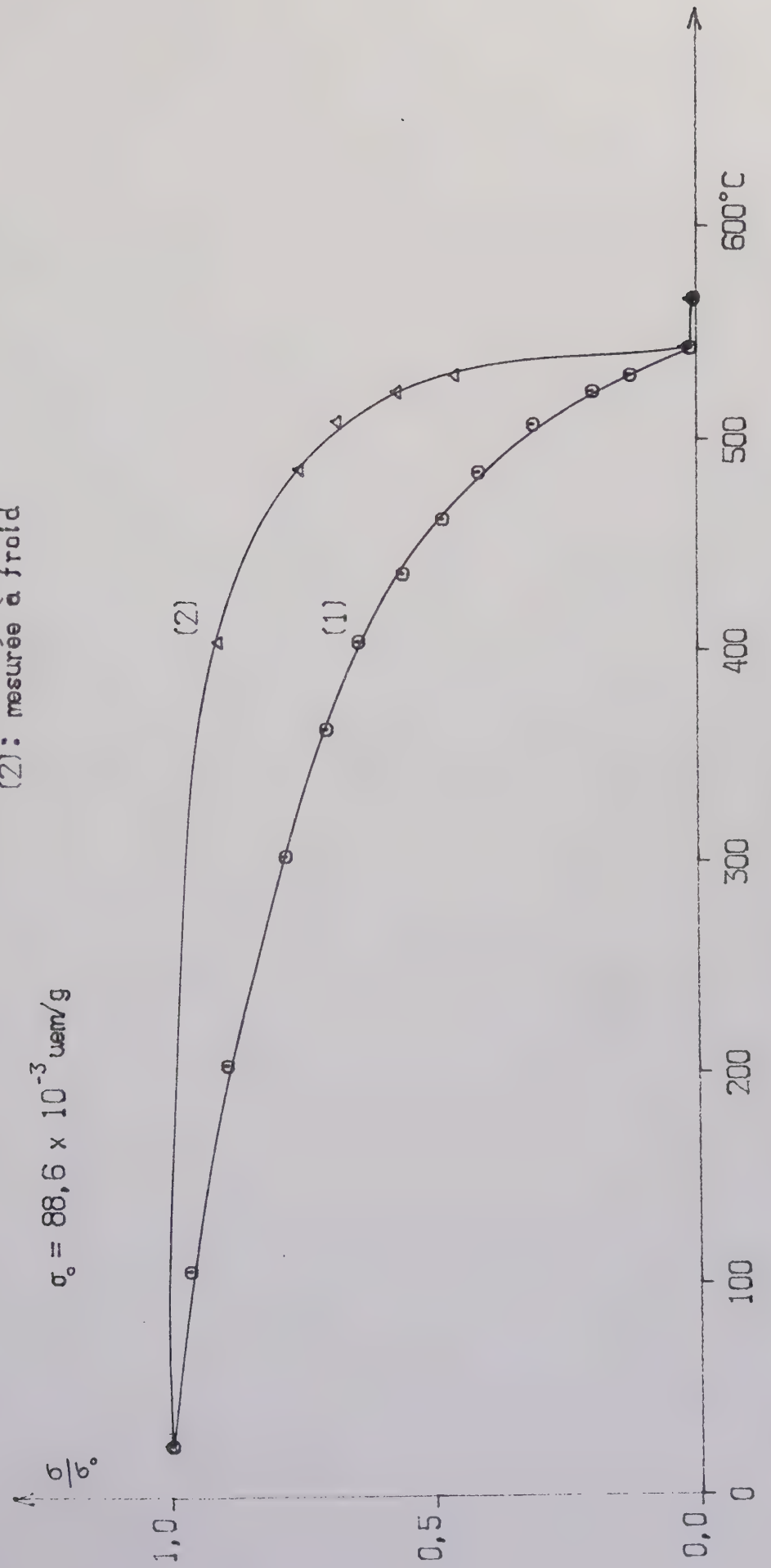

Figure 34: Diminution thermique de l'ARC (478°C; 2 oe; 13 hrs) de l'échantillon R11 (troisième chauffe)

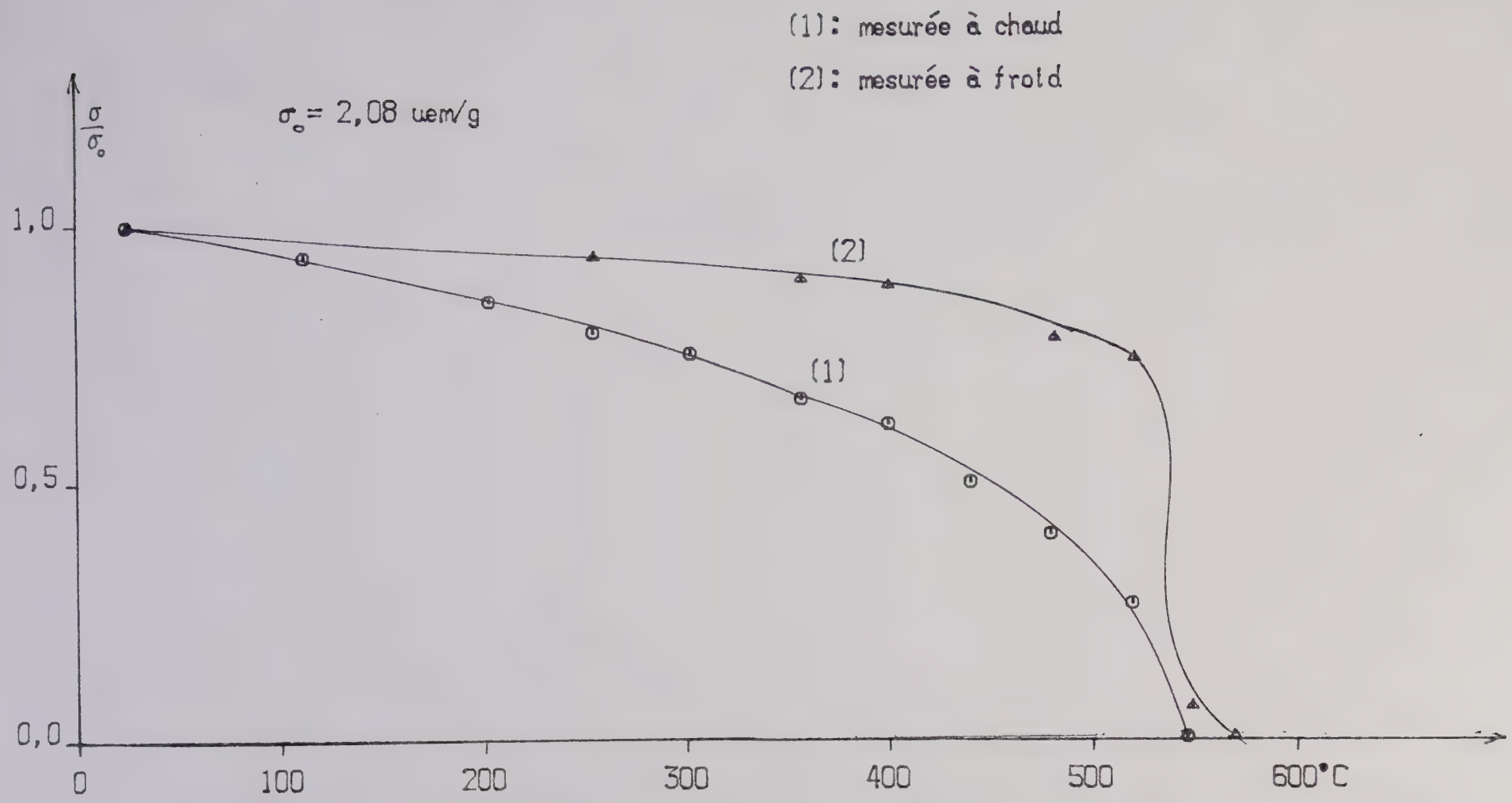

Figure 35: Diminution thermique de l'ATR (570—20°C; 2 oe) de l'échantillon R11 (quatrième chauffe)

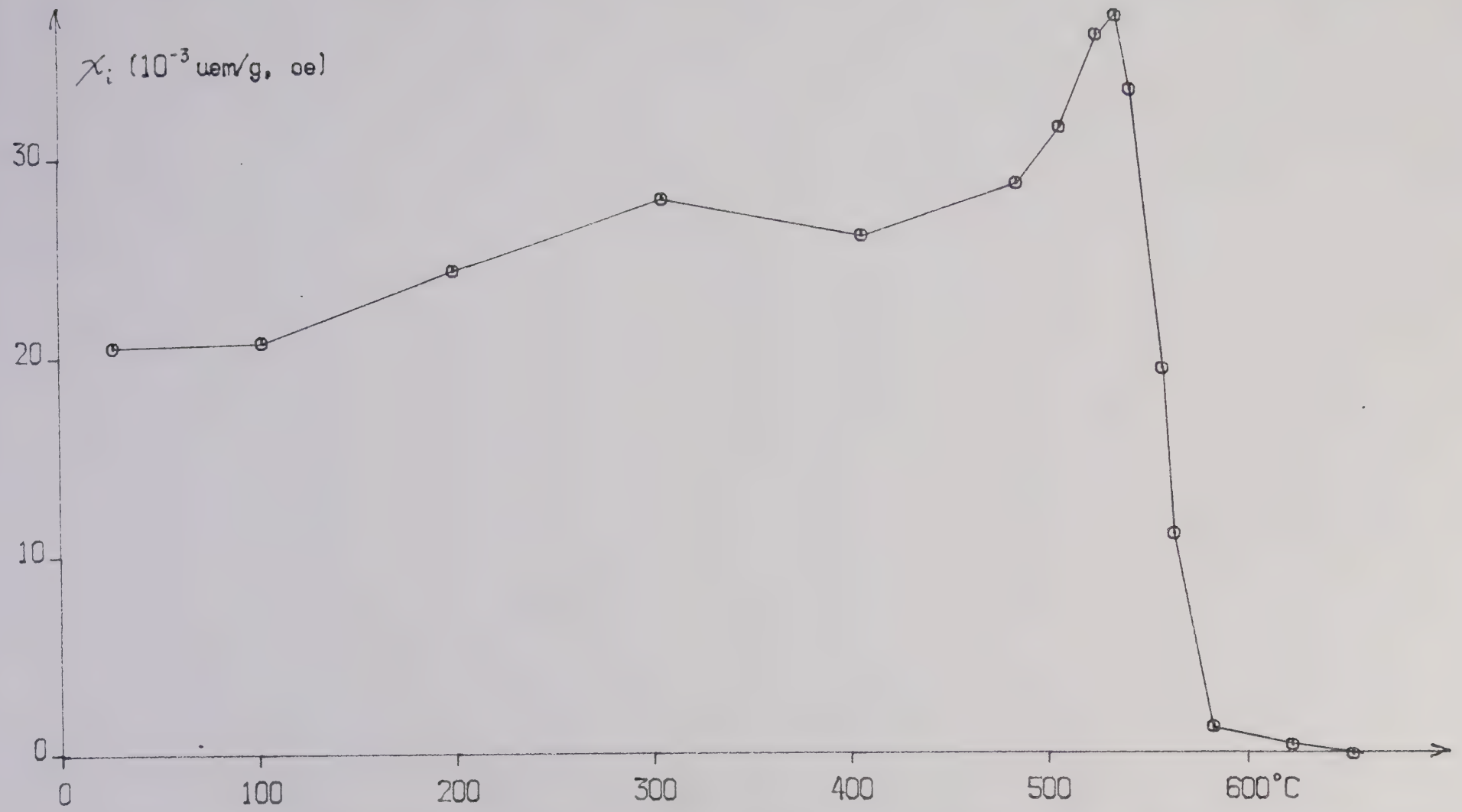

Figure 36: Susceptibilité initiale, mesurée à chaud, en fonction de la température de l'échantillon R11 (cinquième chauffe)

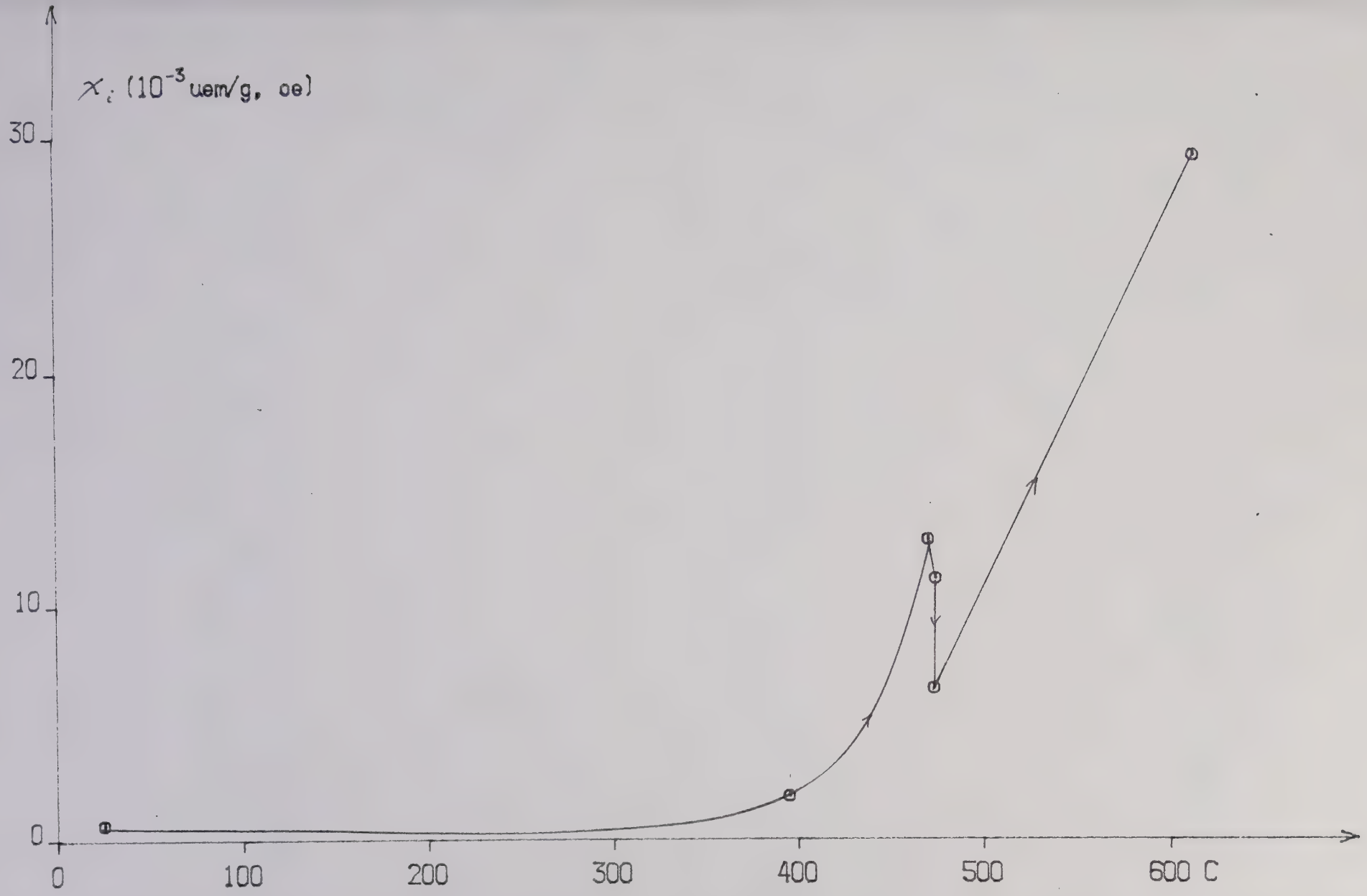

Figure 37: Effet de la chauffe sur la susceptibilité initiale à la température ambiante de l'échantillon R12

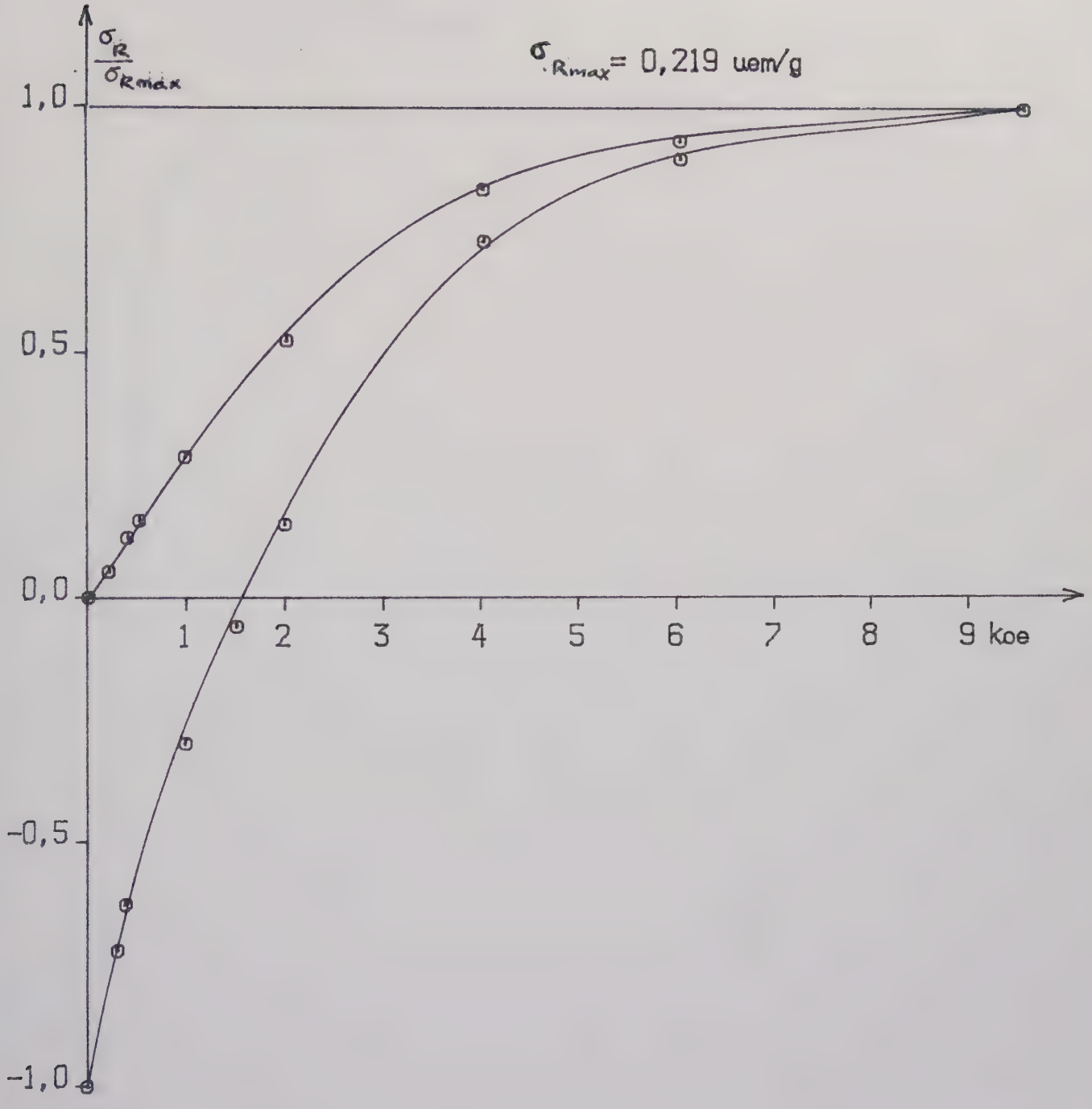

Figure 38 a: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation rémanente de l'échantillon R12 avant toute chauffe.

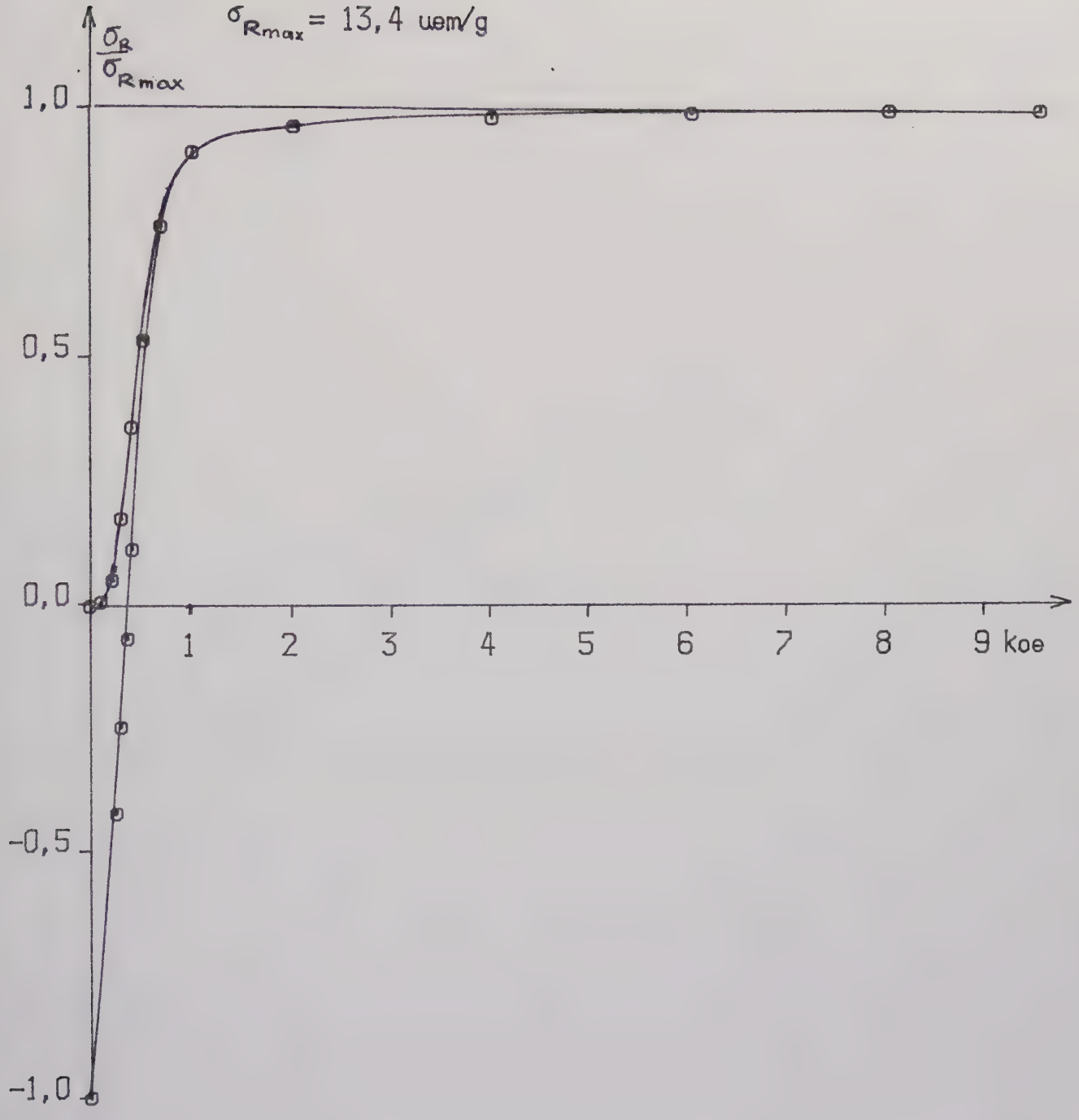

Figure 38 b: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation rémanente de l'échantillon R12 après chauffe à 608°C sous vide.

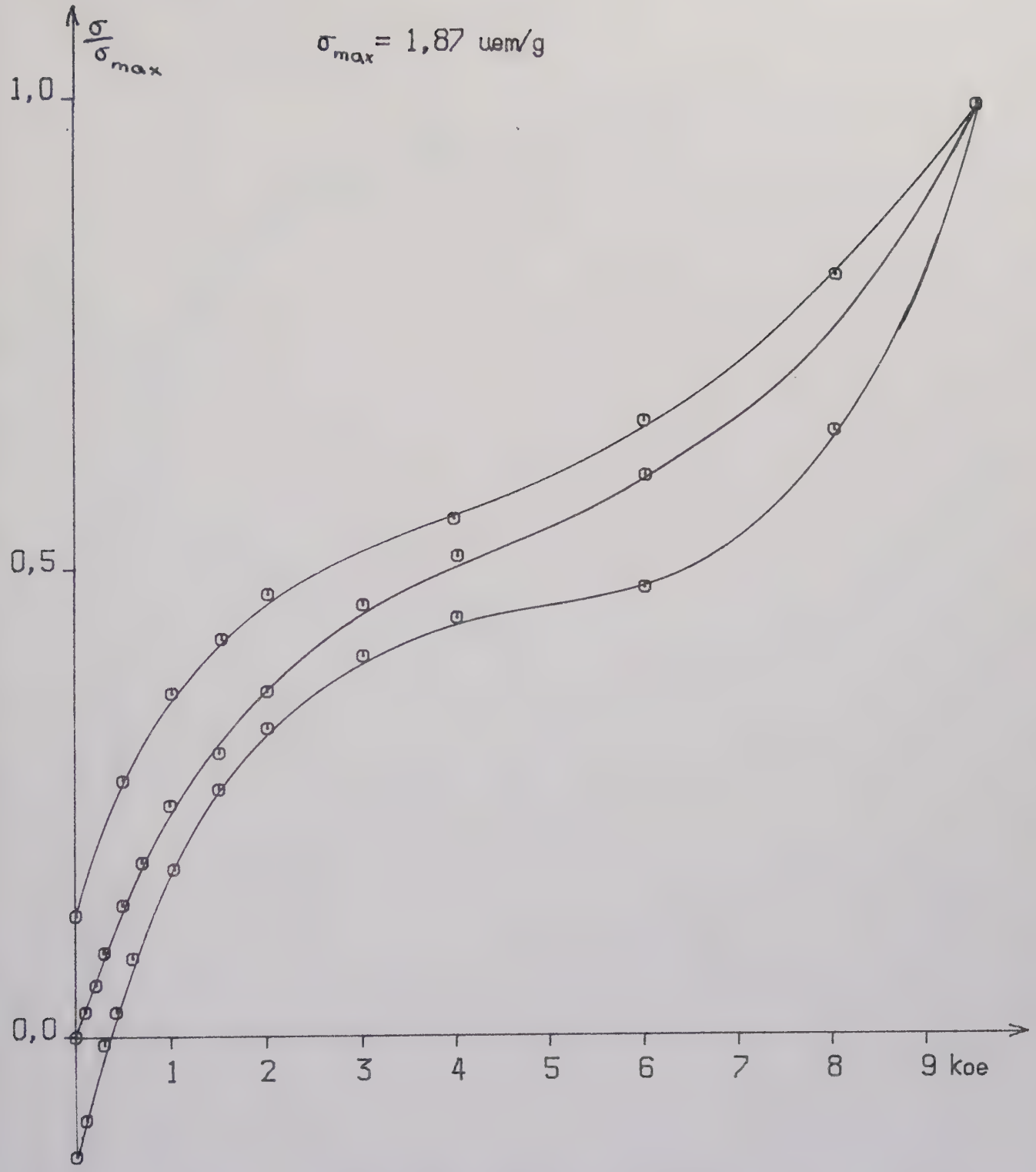

Figure 39 a: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation induite de l'échantillon R12 avant toute chauffe

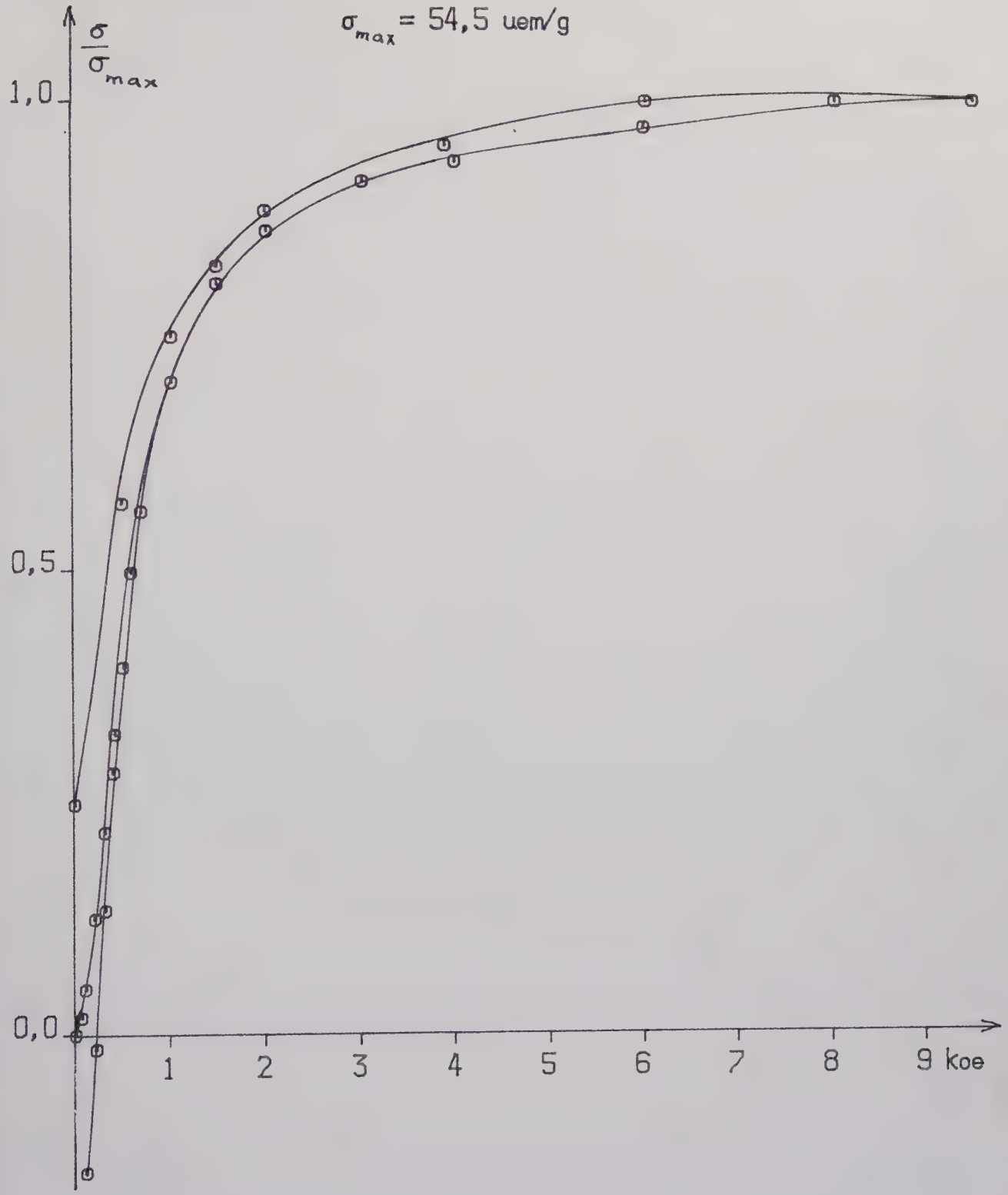

Figure 39 b: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation induite de l'échantillon R12 après chauffe à 608°C sous vide

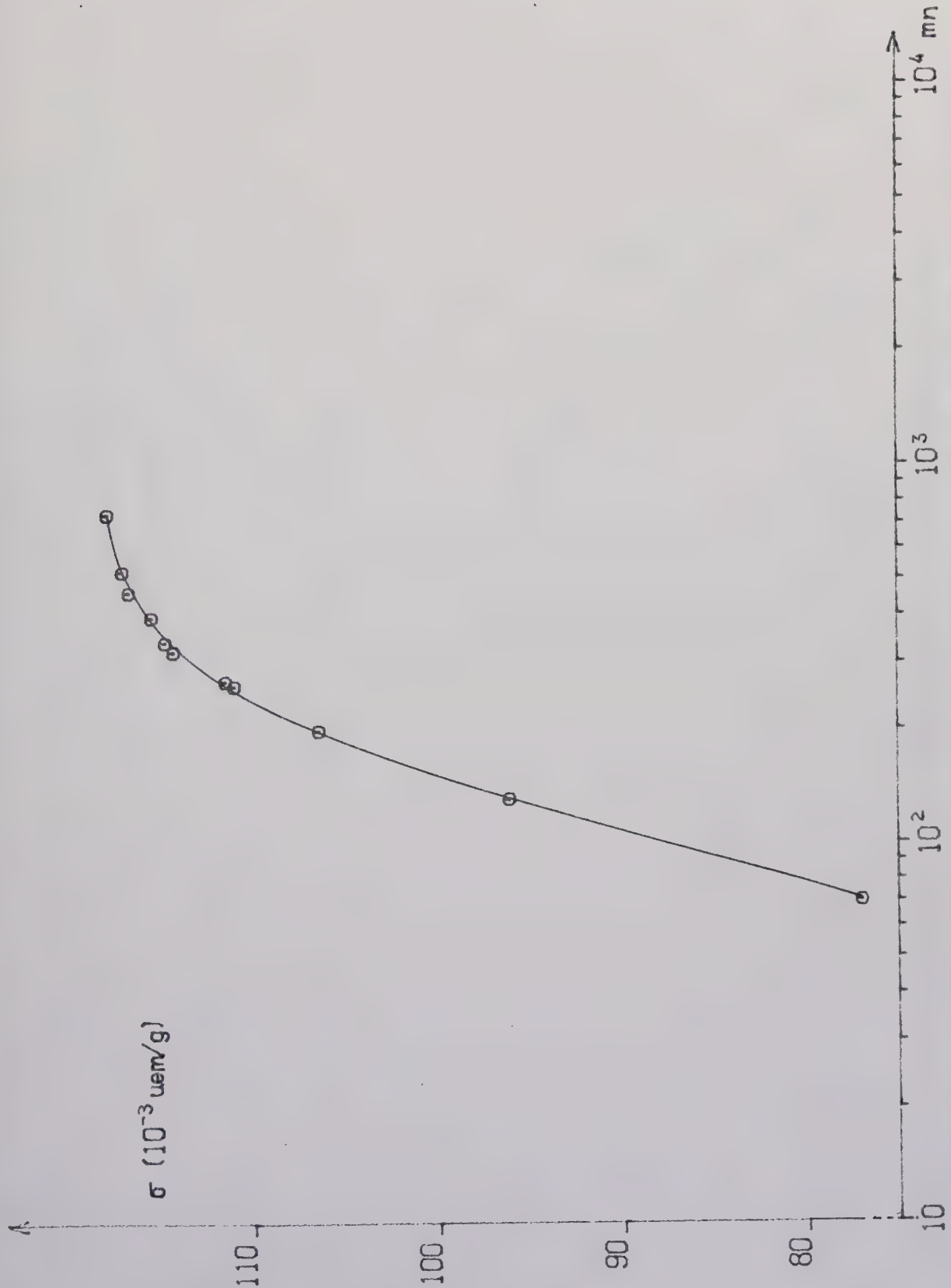

Figure 40: Evolution de l'aimantation induite au cours du temps de chauffe à 432°C, sous un champ de 1 oe, de l'échantillon R13 (première, deuxième, et troisième chauffe)

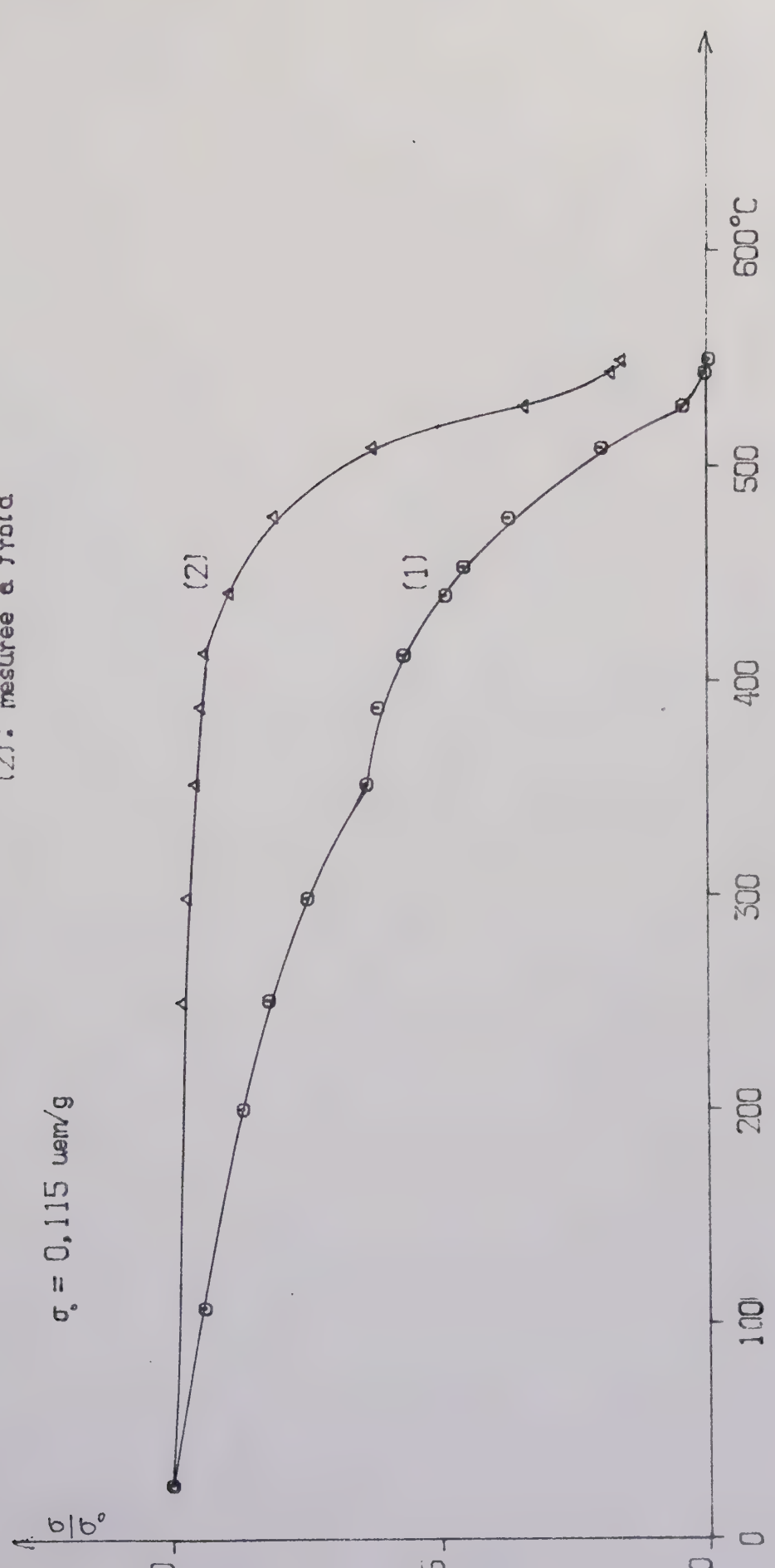

Figure 41: Diminution thermique de l'ARC (432°C; 1 oe) de l'échantillon R13 (quatrième chauffe)

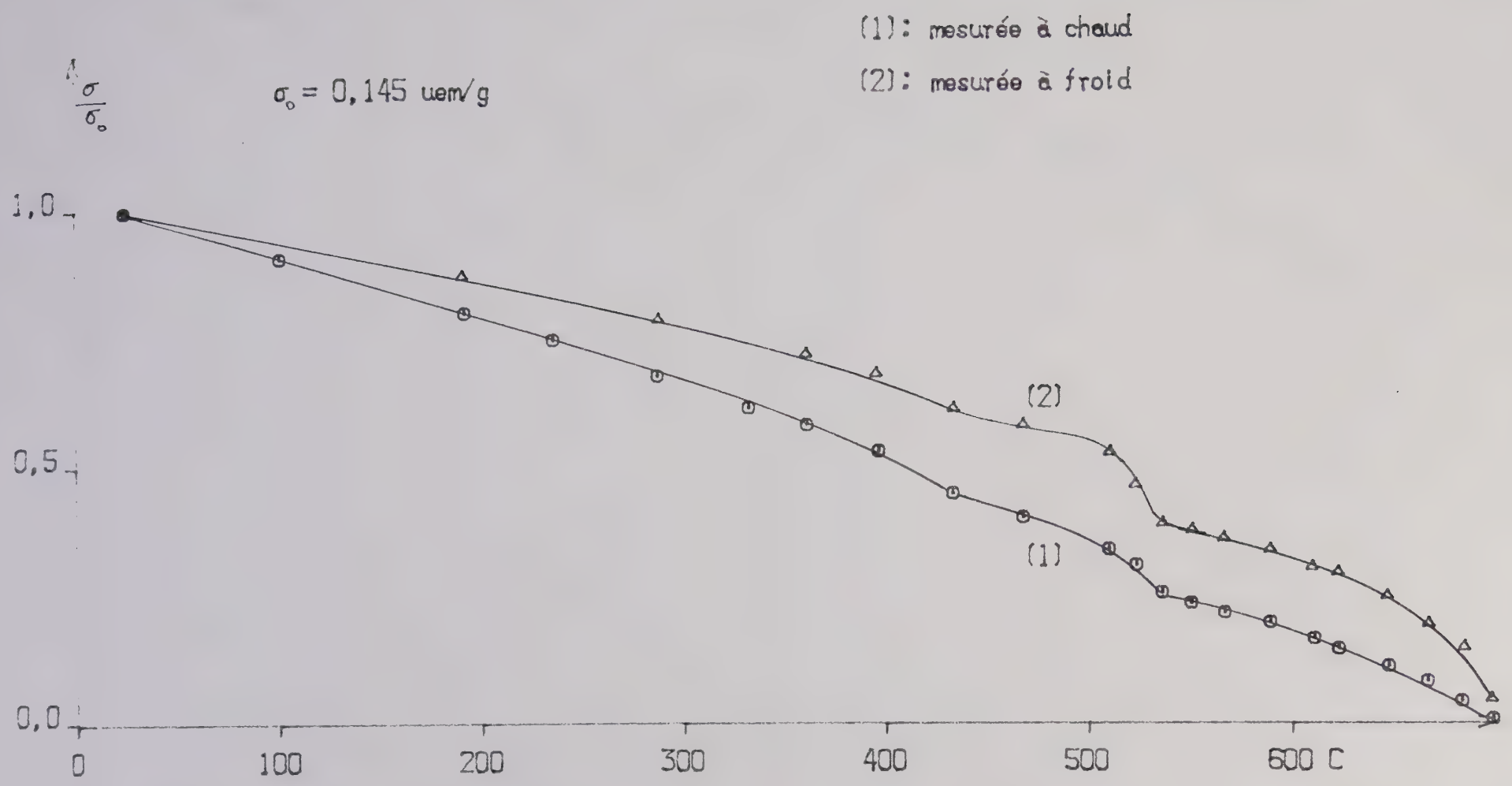

Figure 42: Diminution thermique de l'ATR (700—20°C; 1 oe) de l'échantillon R13 (sixième chauffe)

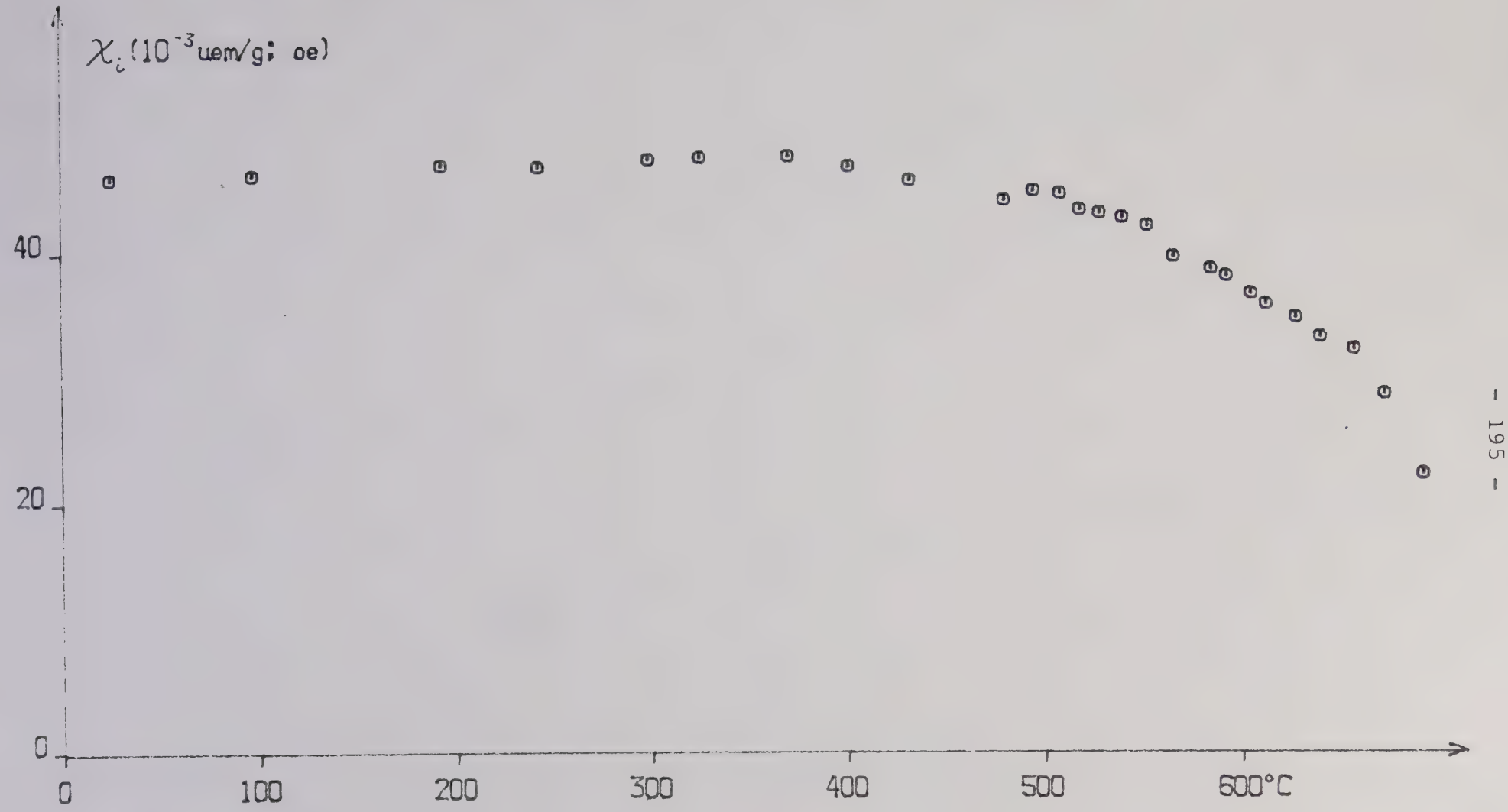

Figure 43: Susceptibilité initiale mesurée à chaud en fonction de la température de l'échantillon R13 (septième chauffe)

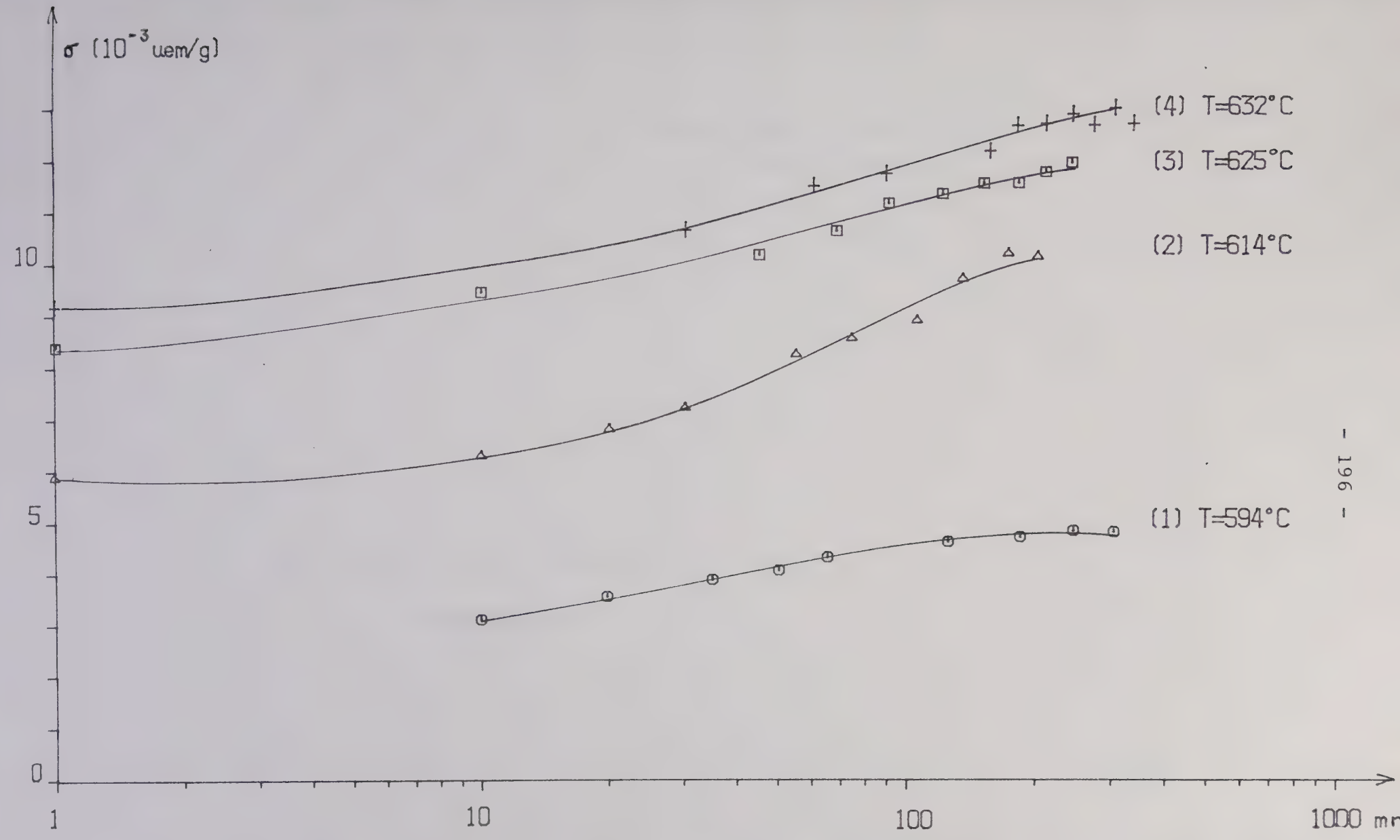

Figure 44: Evolution au cours du temps de l'aimantation induite, mesurée à la température T maintenue constante, de l'échantillon 01 (chauffés à l'air)

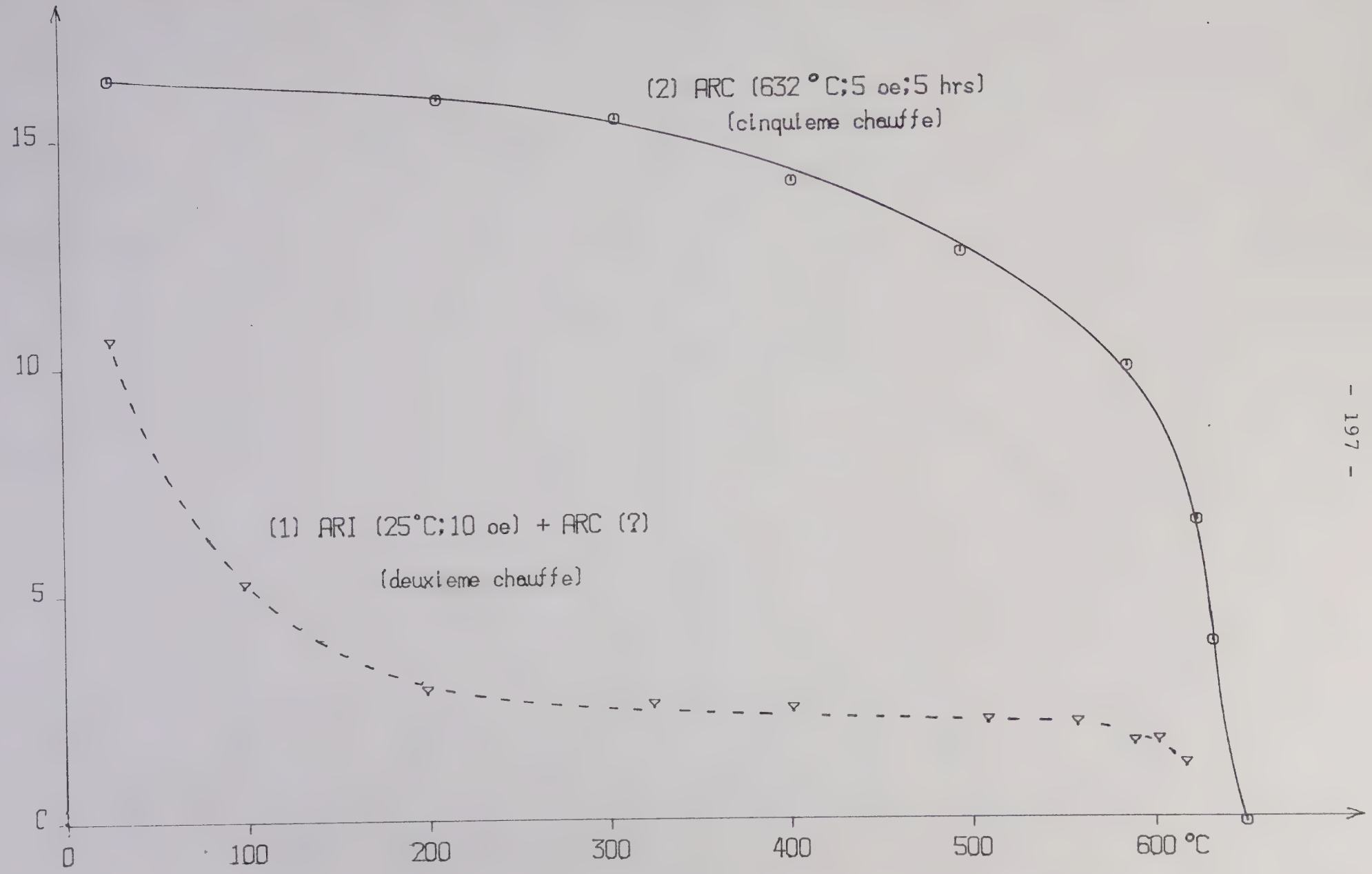

Figure 45: Diminution thermique de l'aimantation rémanente (ARI+ARC) de l'échantillon 01.

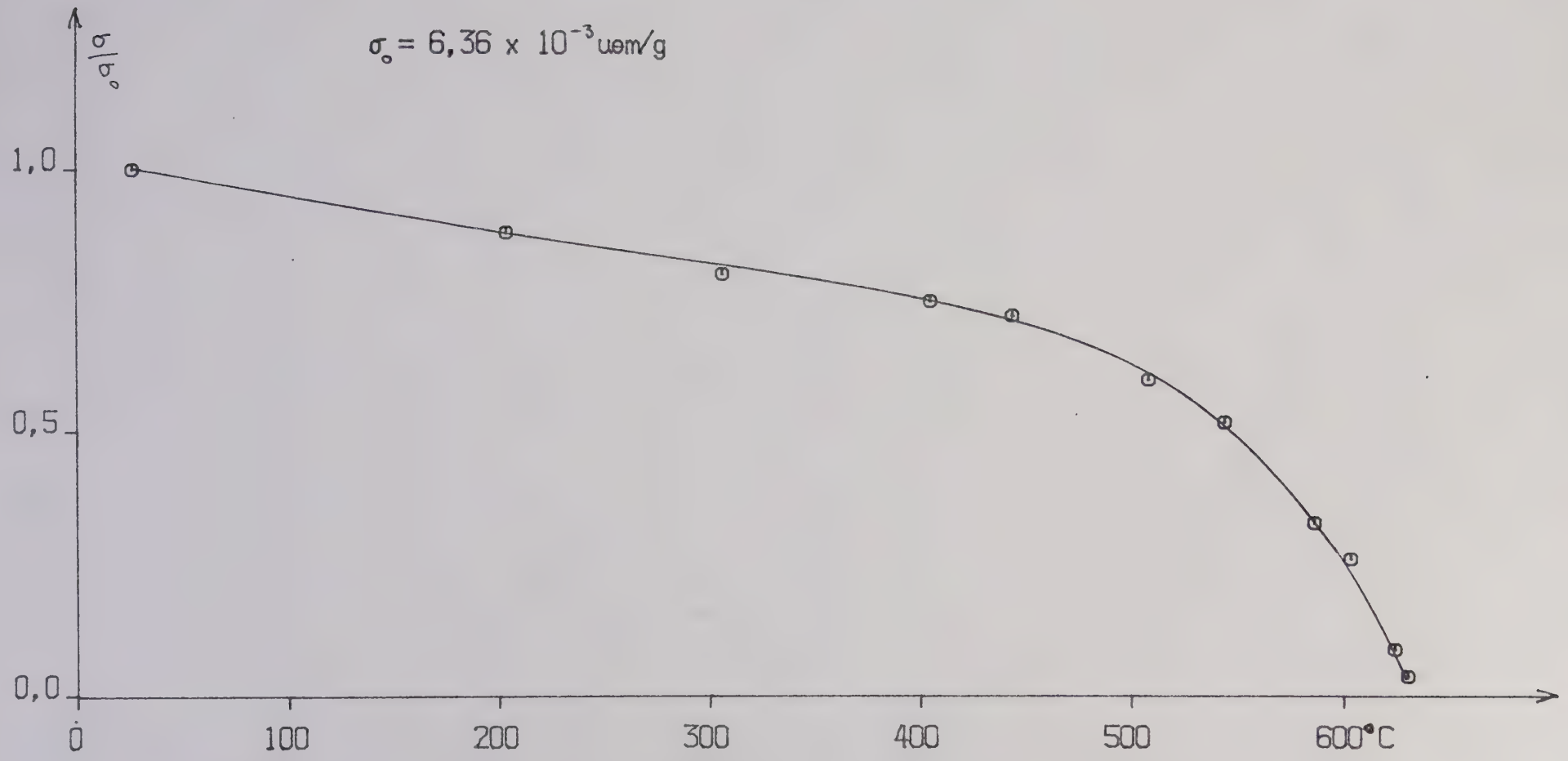

Figure 46: Diminution thermique de l'ARC (614°C; 5,12 oe; 65 hrs) de l'échantillon 0 2 (mesurée à chaud; deuxième chauffe)

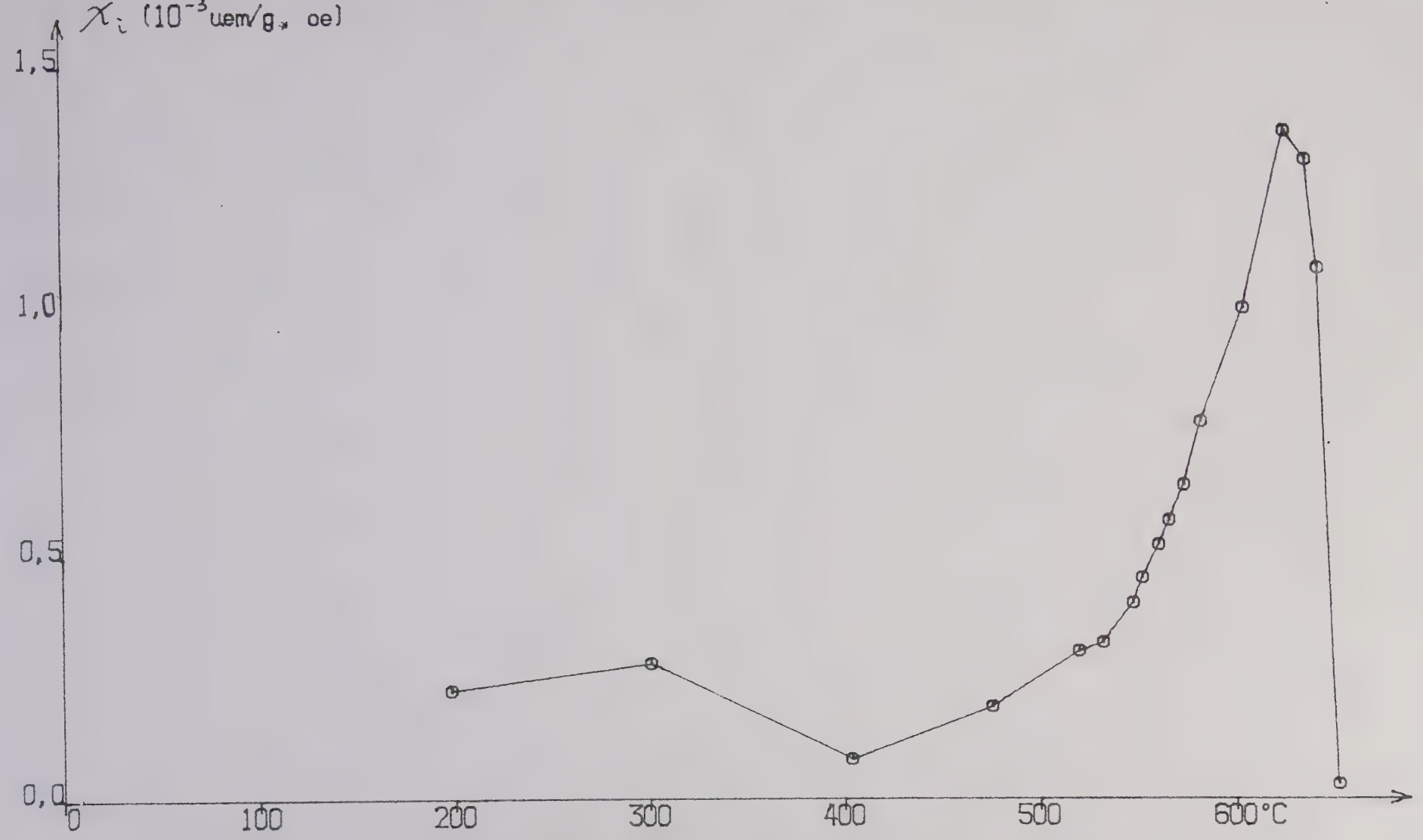

Figure 47: Susceptibilité initiale (mesurée à chaud) en fonction de la température de l'échantillon 02 (troisième chauffe)

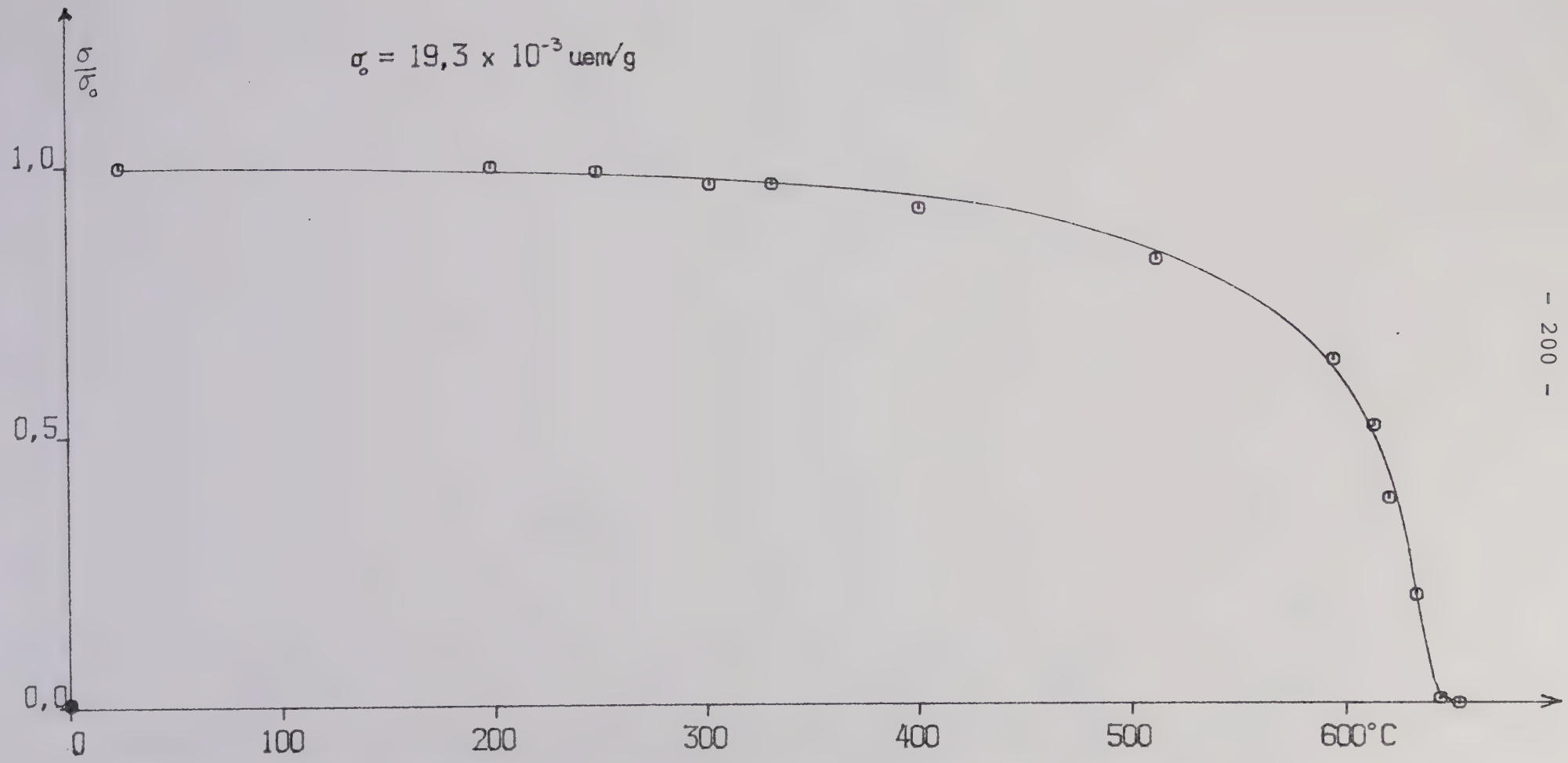

Figure 48: Diminution thermique de l'ATR(680°- 614°C; 5,12 oe) de l'échantillon 02

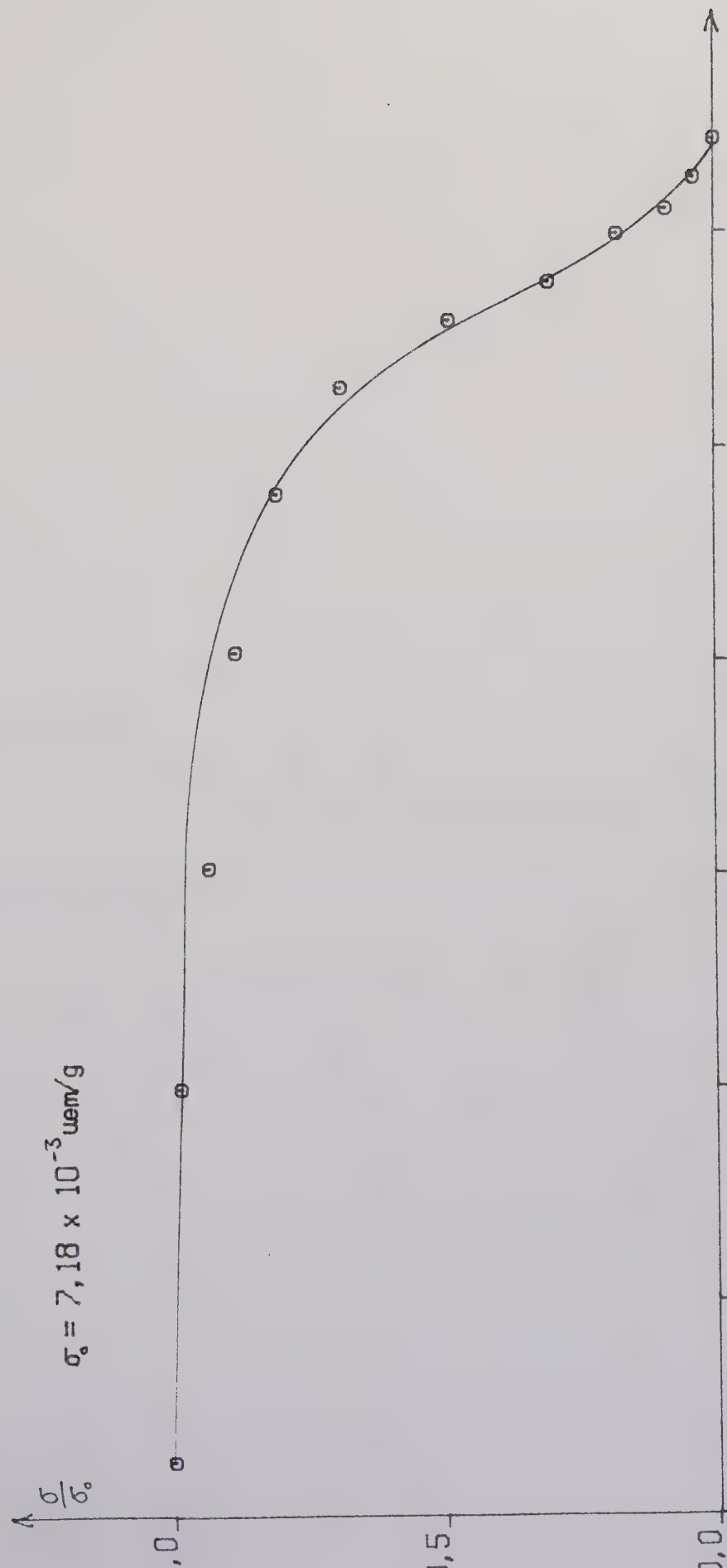

Figure 49: Diminution thermique de l'ARC (588°C; 5,12 oe; 64 hrs) de l'échantillon 03 (mesurée à chaud; deuxième chauffe)

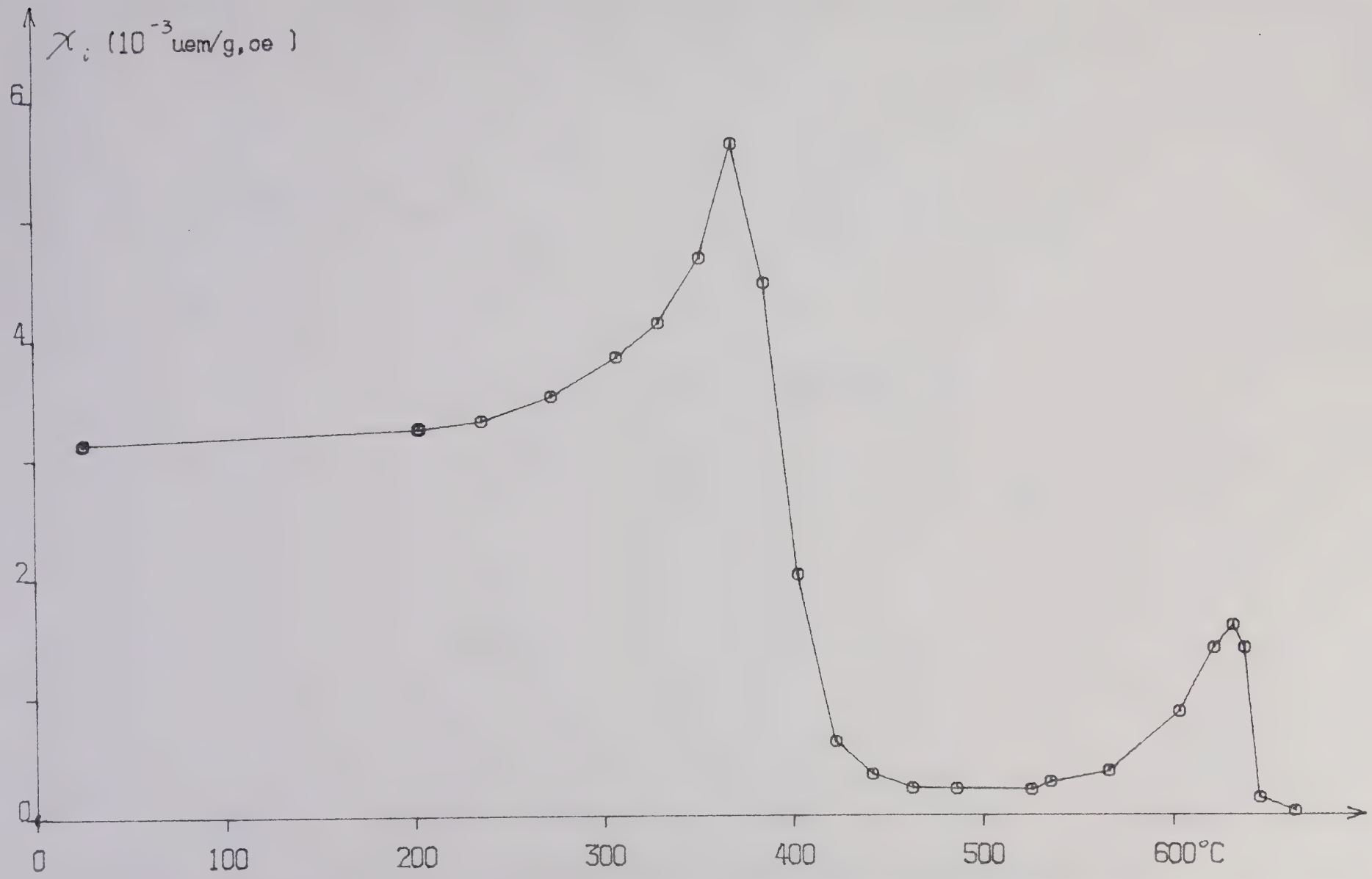

Figure 50: Susceptibilité initiale (mesurée à chaud) en fonction de la température de l'échantillon 03 (troisième chauffe)

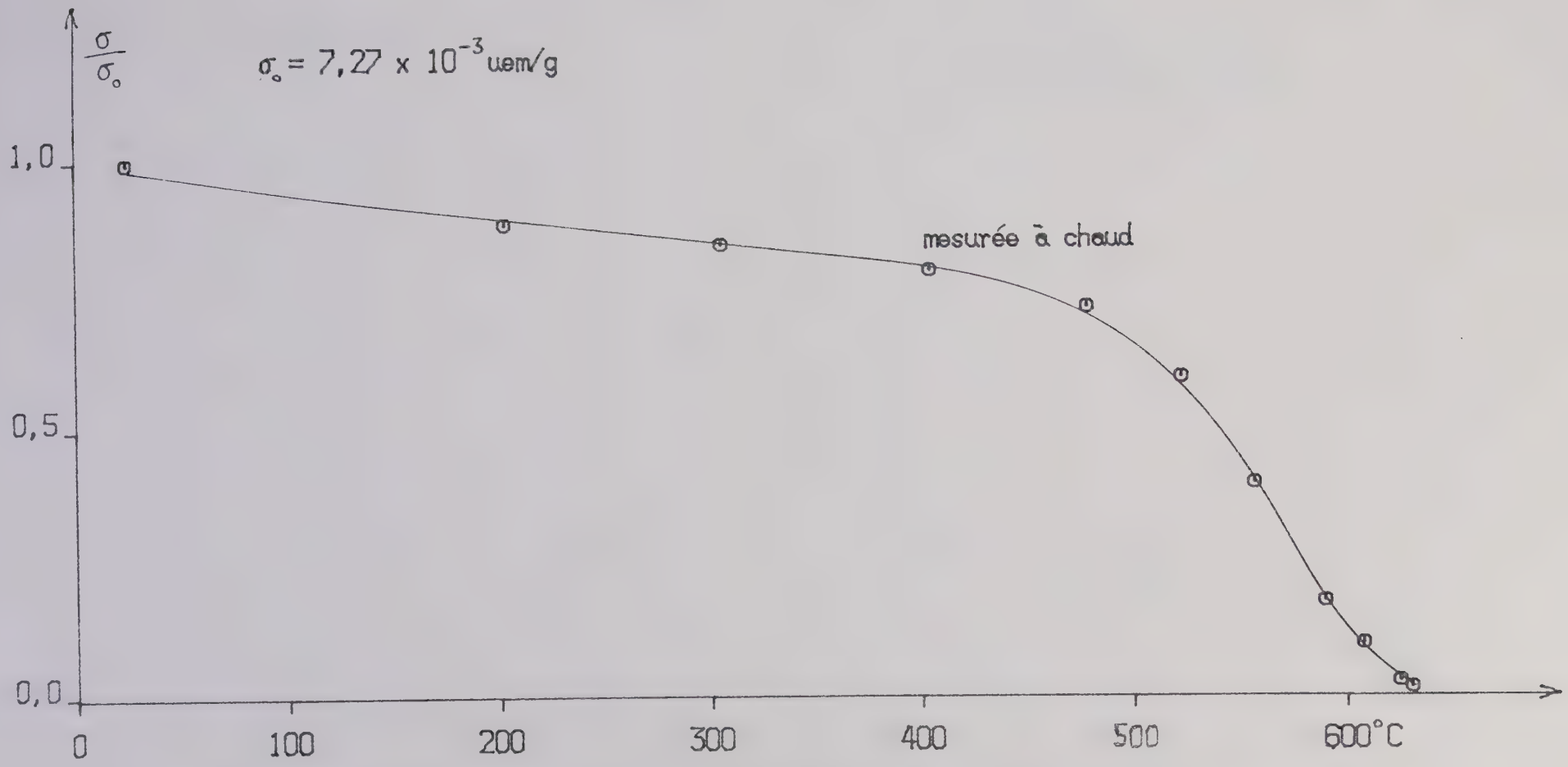

Figure 51: Diminution thermique de l'ARC (583°C; 5,12 oe; 84 hrs) de l'échantillon 04 (deuxième chauffe)

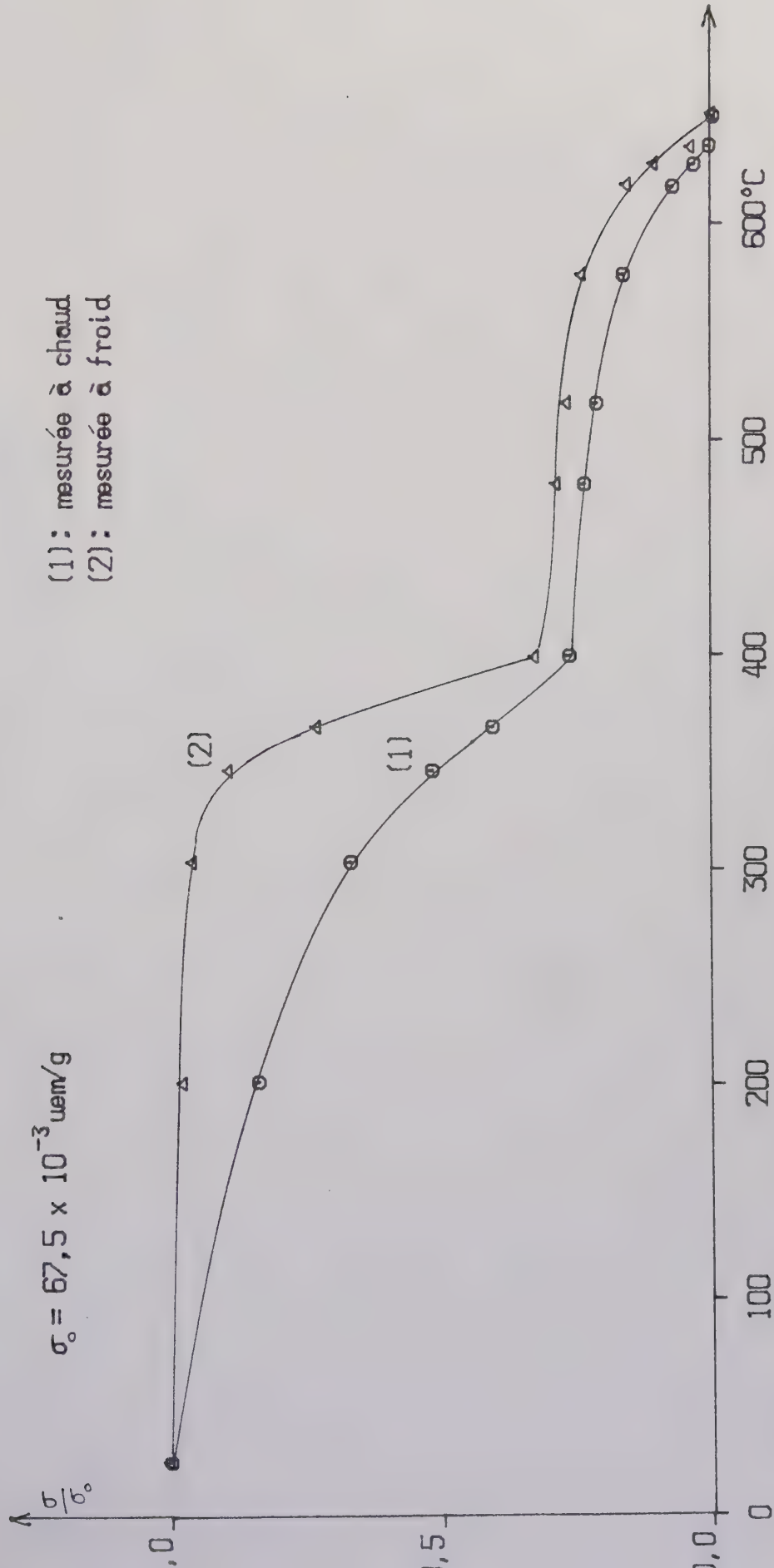

Figure 52: Diminution thermique de l'ATR (690—24°C; 2 oe) de l'échantillon 04 (quatrième chauffe)

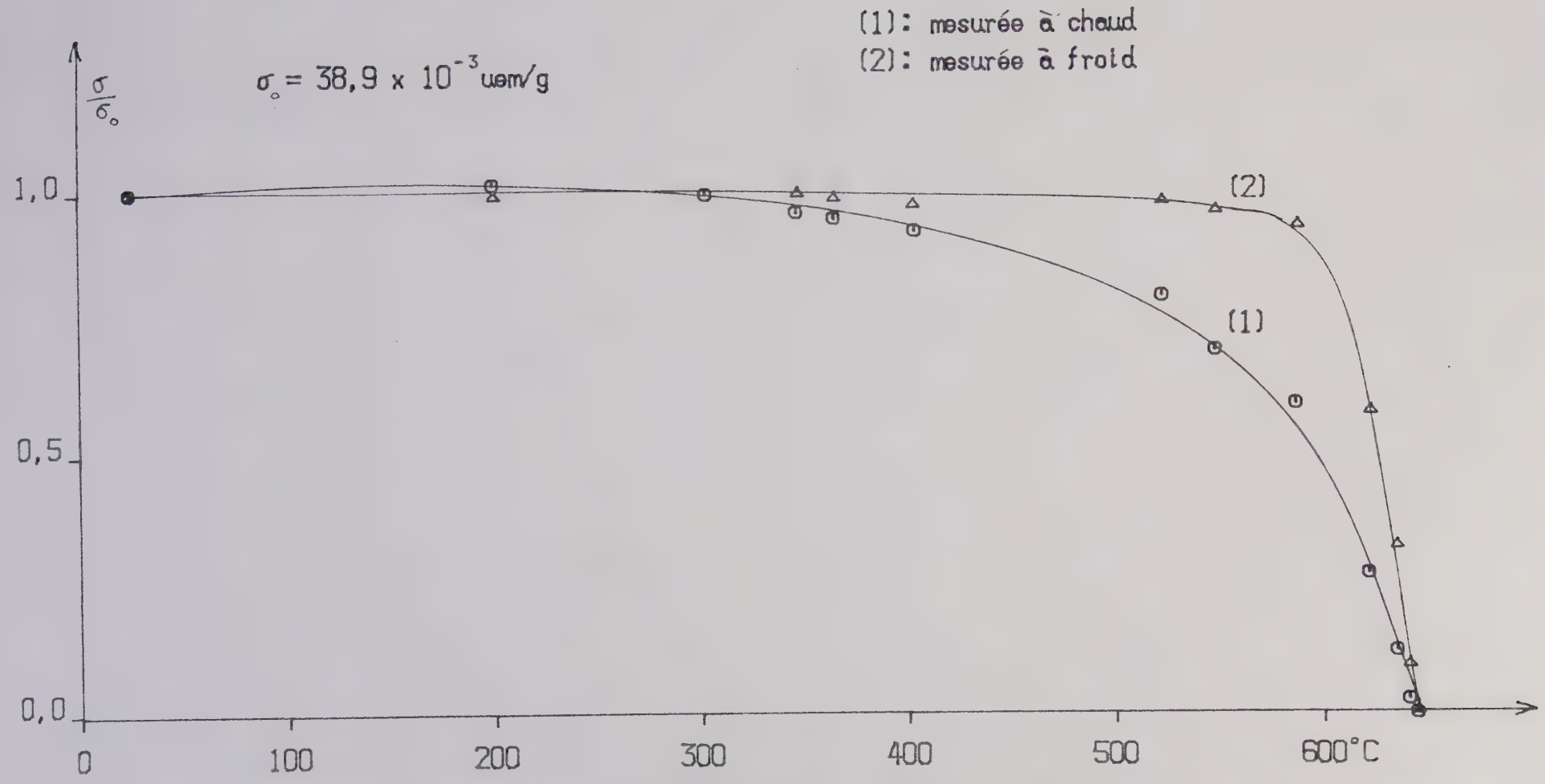

Figure 53: Diminution thermique de l'ATR (690—586°C; 5,12 oe) de l'échantillon 04 (sixième chauffe)

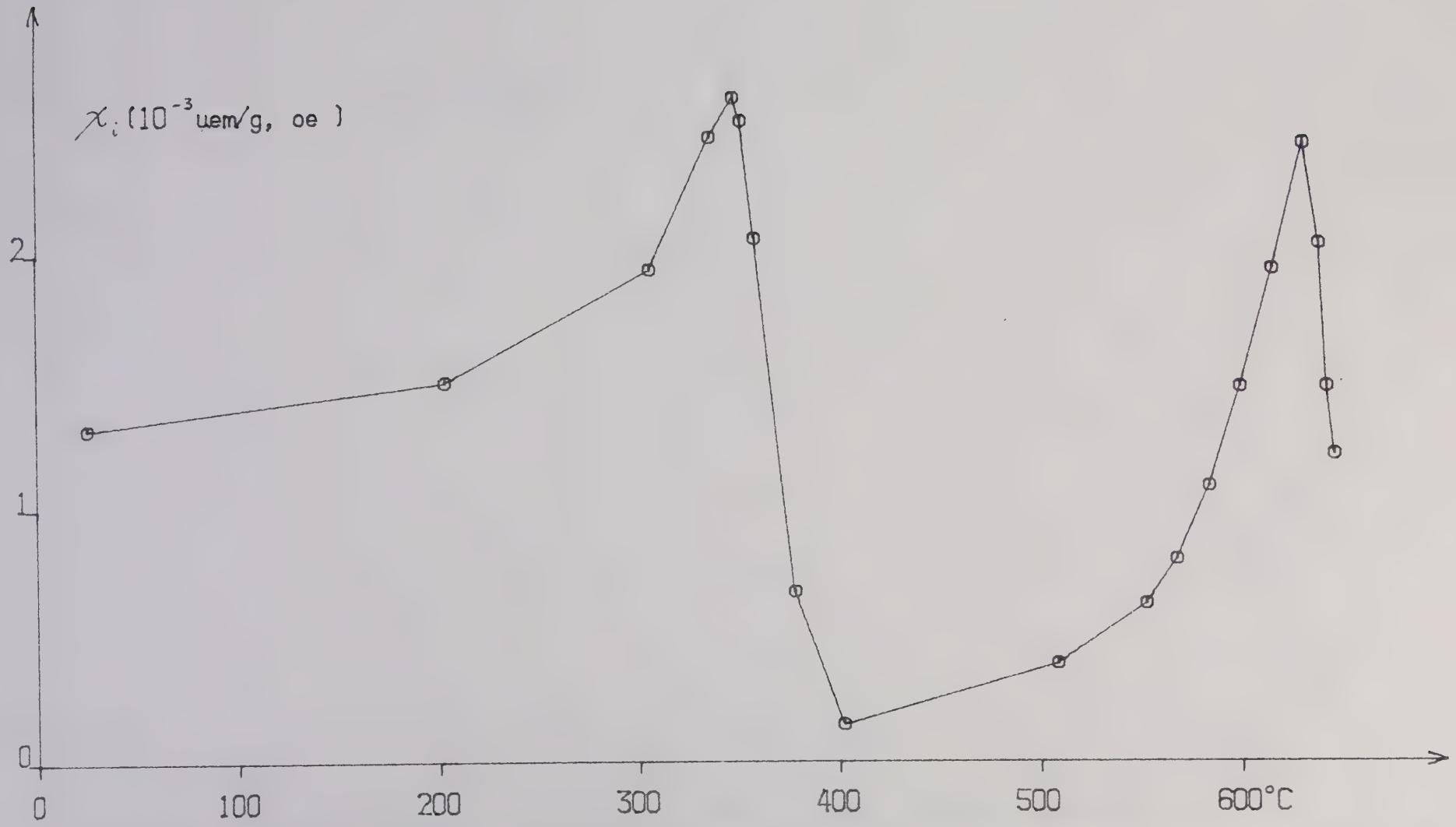

Figure 54: Susceptibilité initiale (mesurée à chaud) en fonction de la température de l'échantillon 04
(septième chauffe)

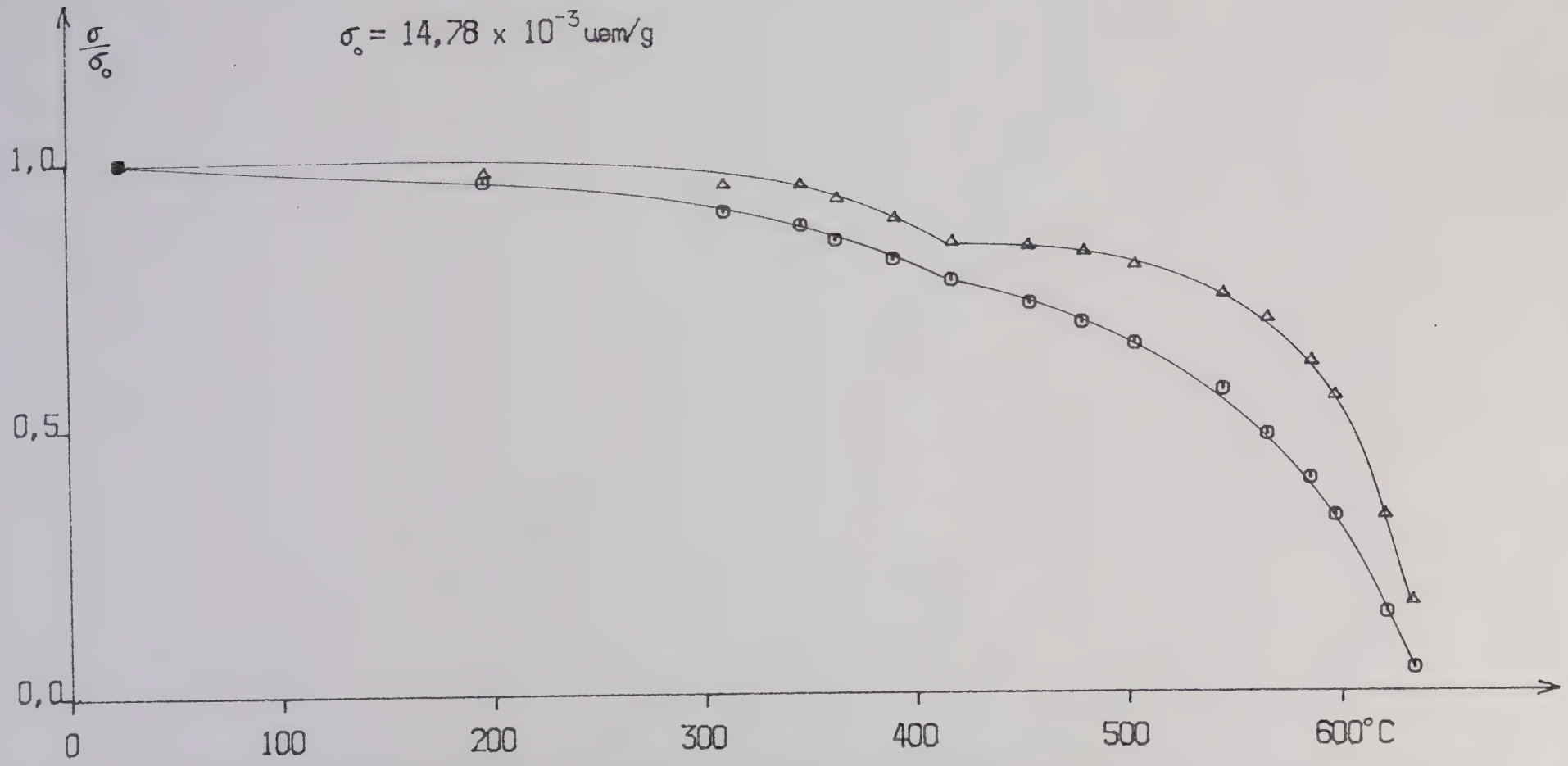

Figure 55: Diminution thermique de l'ATR(700—24°C; 2 oe) de l'échantillon 04 (neuvième chauffe)

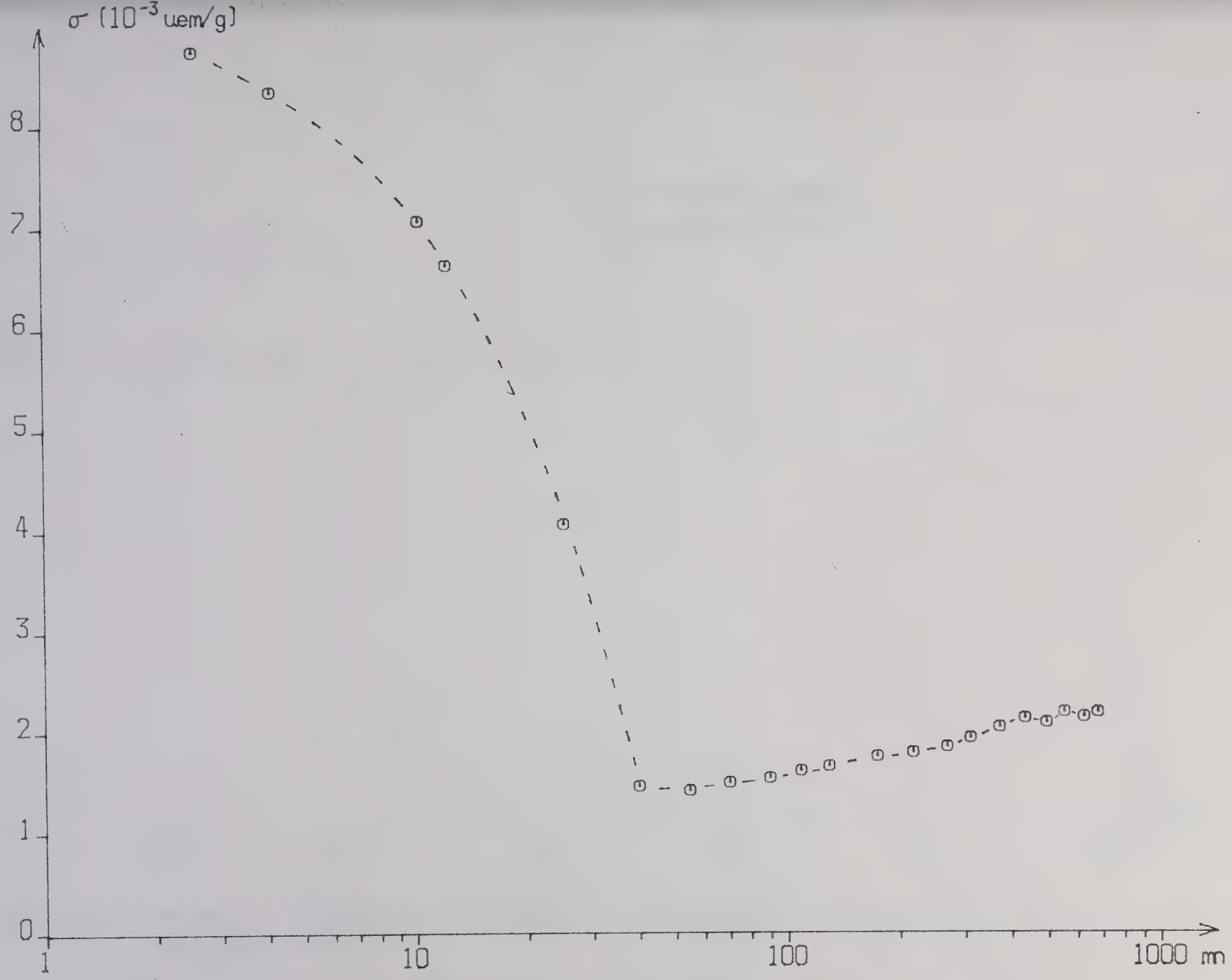

Figure 56: Evolution au cours du temps de l'aimantation induite mesurée à 600°C, température maintenue constante, de l'échantillon 05

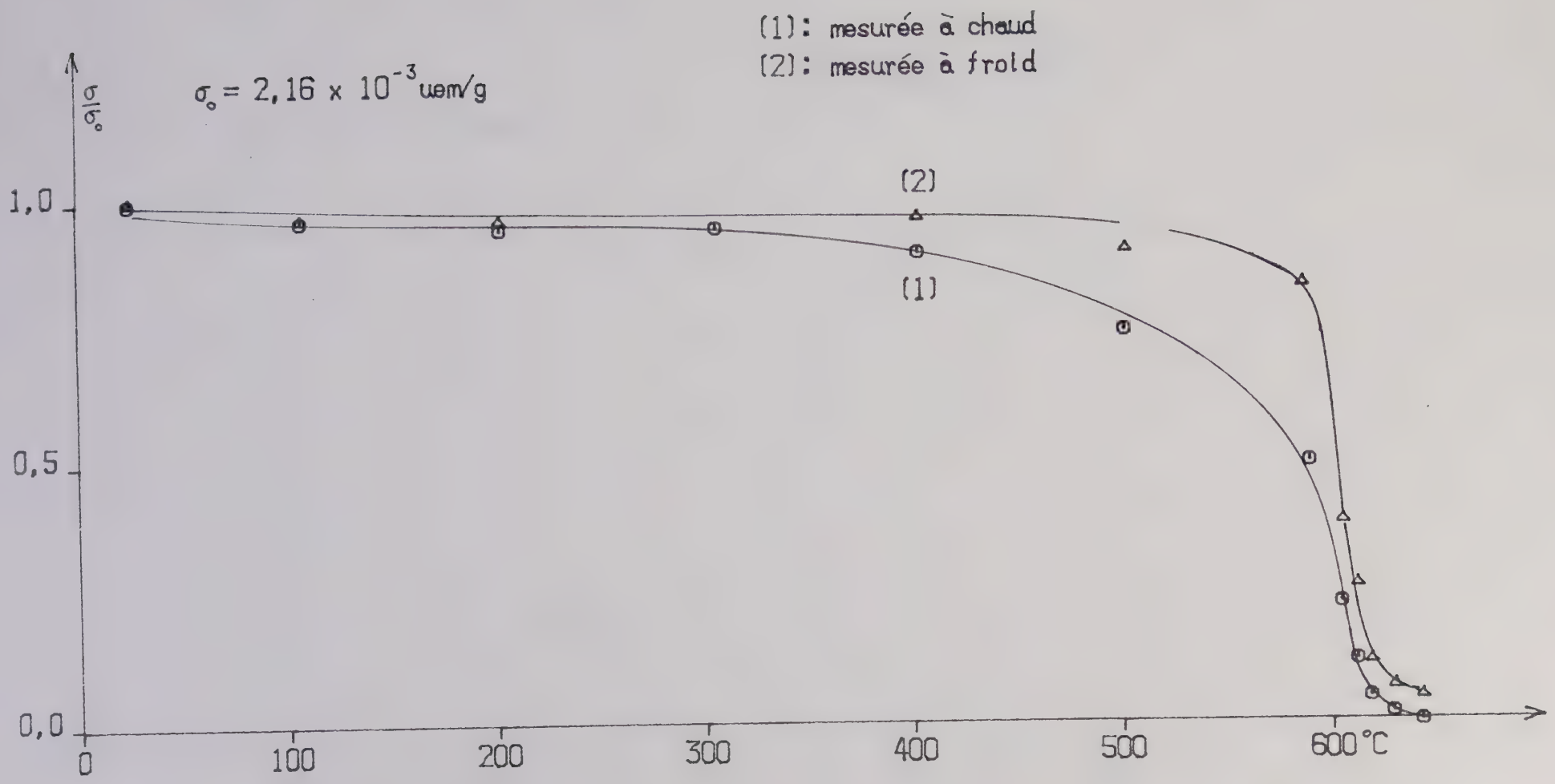

Figure 57: Diminution thermique de l'ARC (600°C; 2 oe; 12 hrs) de l'échantillon 05 (troisième chauffe)

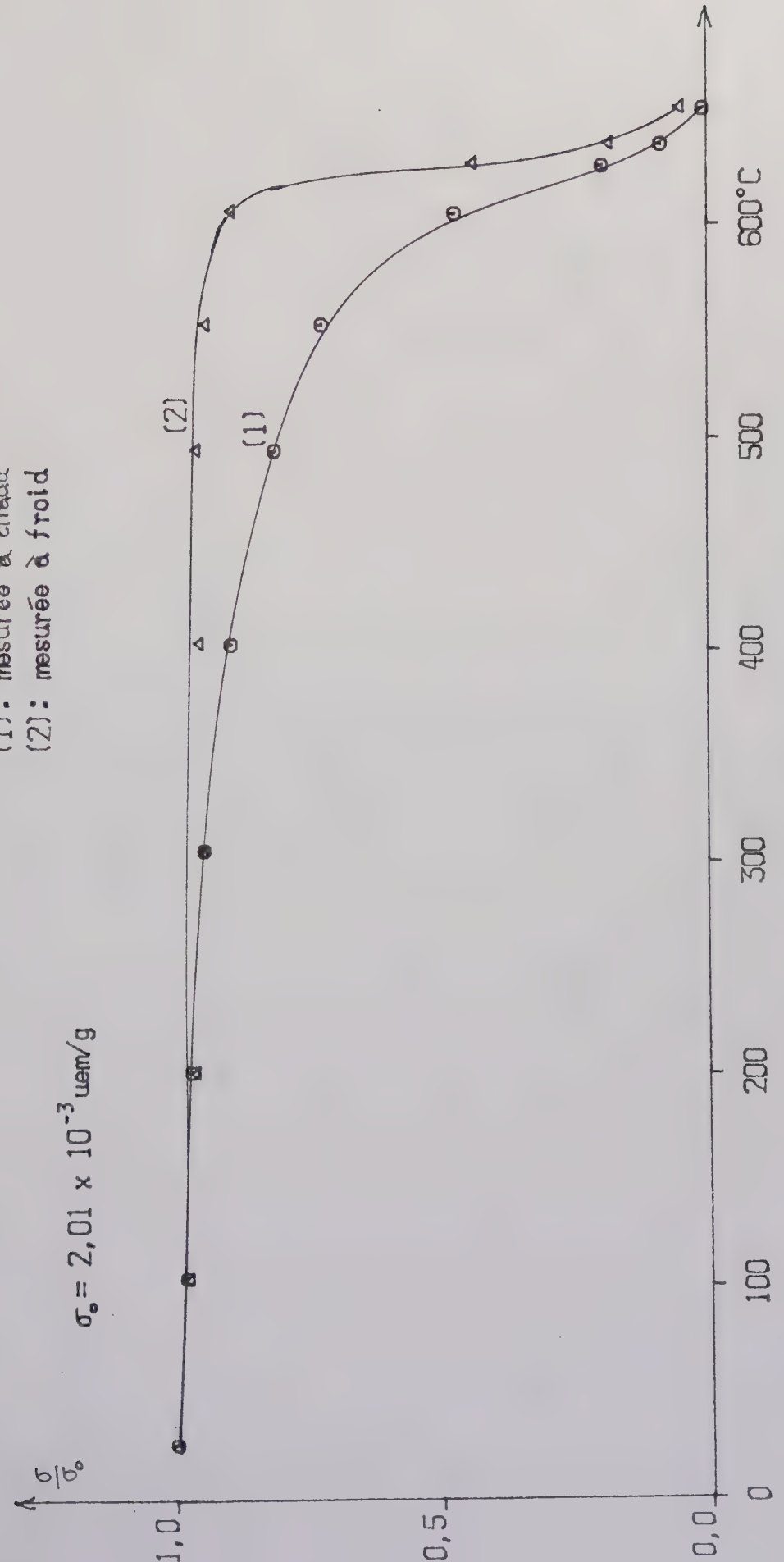

Figure 58: Diminution thermique de l'ARC (600°C; 2 oe; 29 hrs) de l'échantillon 06 (deuxième chauffe)

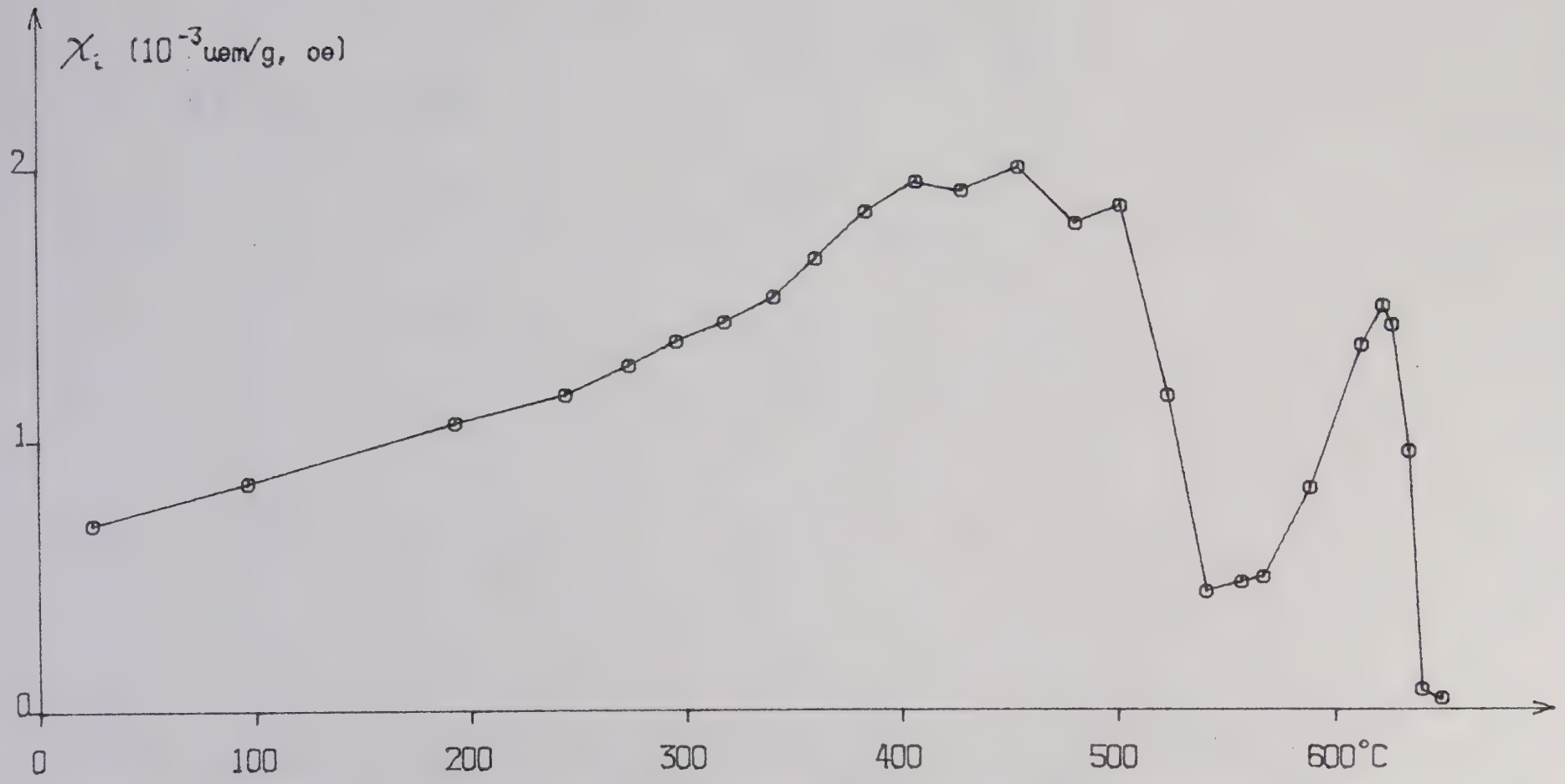

Figure 59: Susceptibilité initiale (mesurée à chaud) en fonction de la température de l'échantillon 07 (deuxième chauffe)

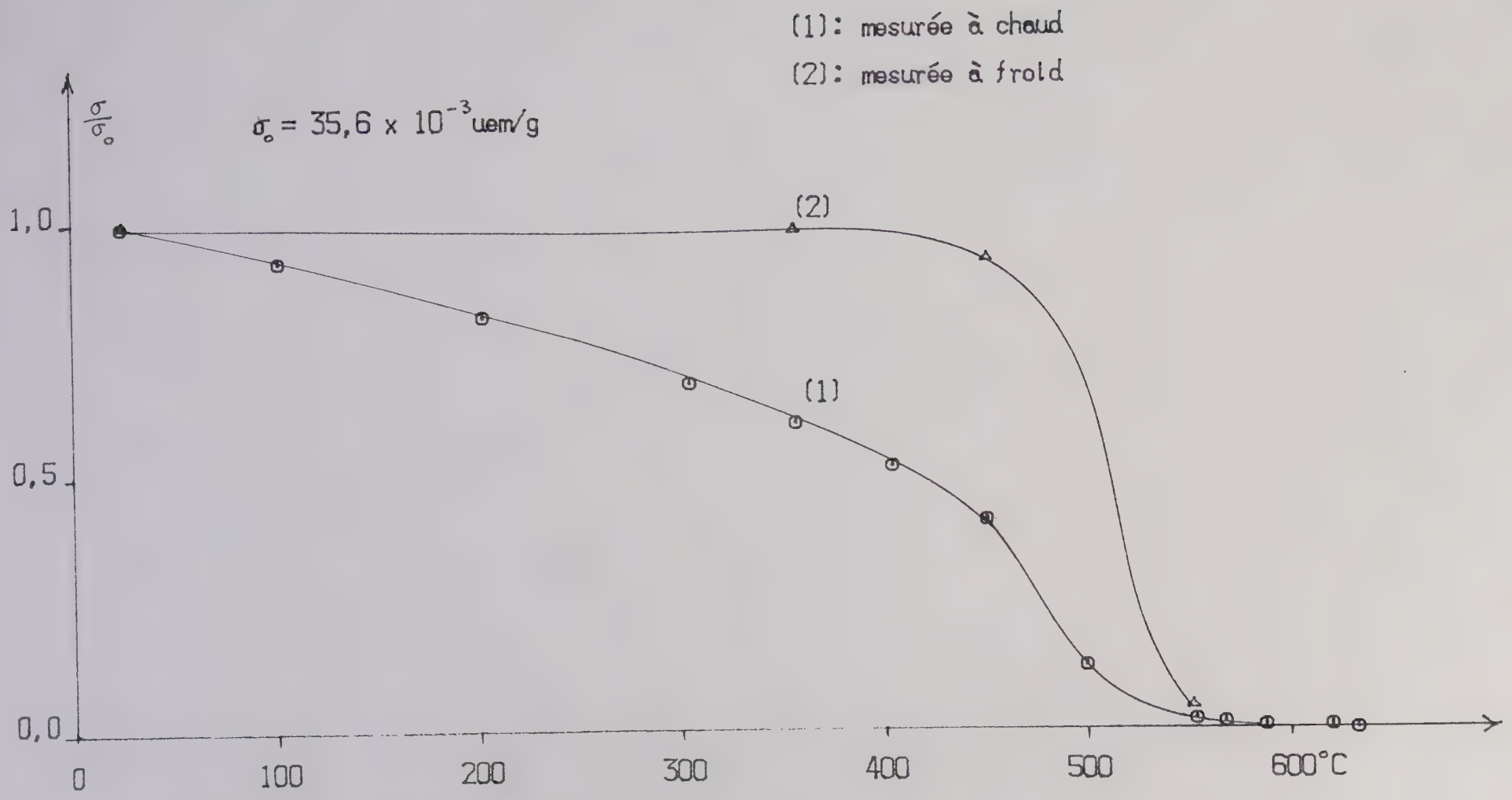

Figure 60: Diminution thermique d'une aimantation rémanente acquise par l'échantillon 08 chauffé à 552°C pendant 72 hrs. sous un champ de 4,27 oe et refroidi en champ "nul".

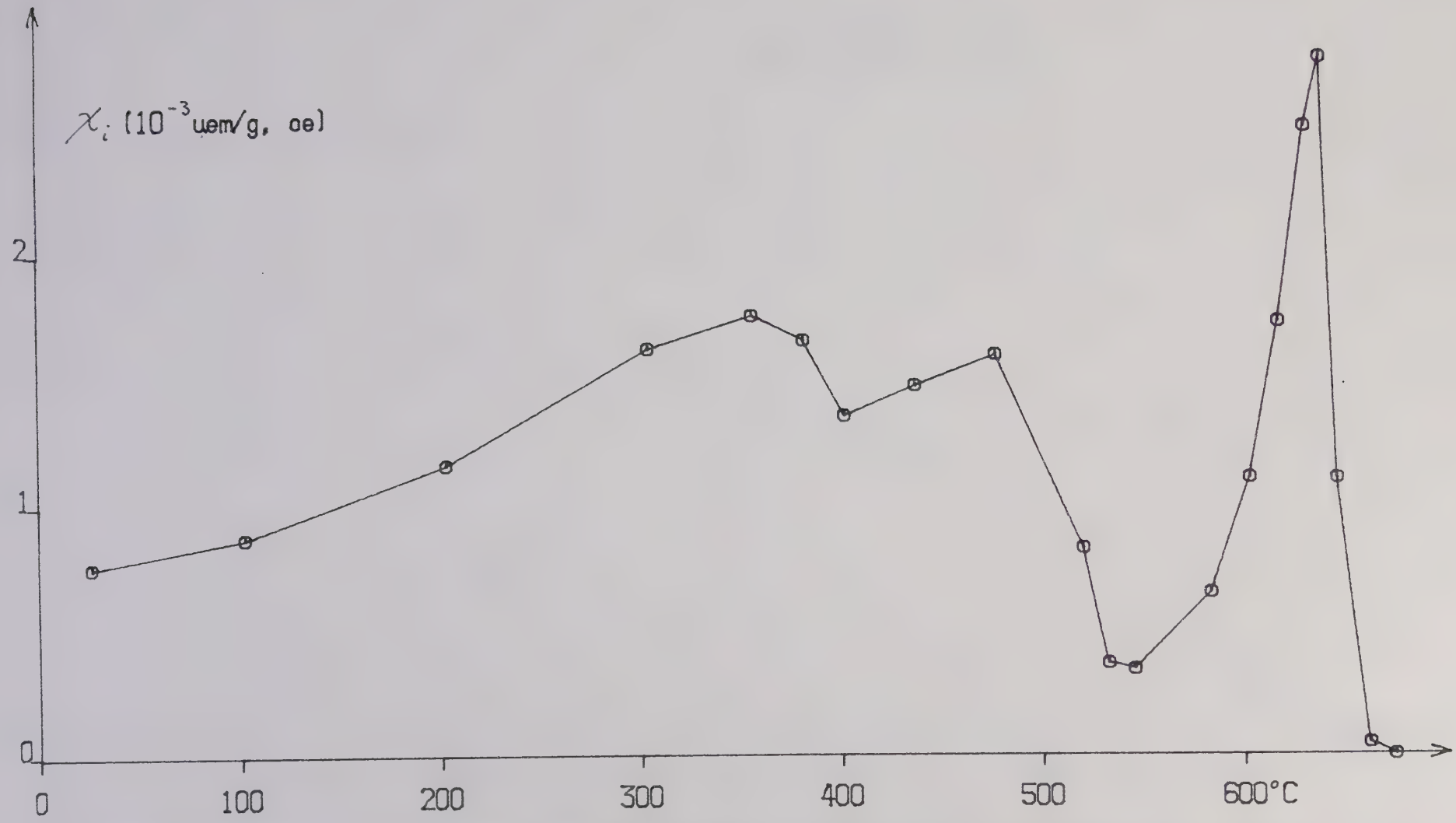

Figure 61: Susceptibilité initiale (mesurée à chaud) en fonction de la température de l'échantillon 08 (troisième chauffe)

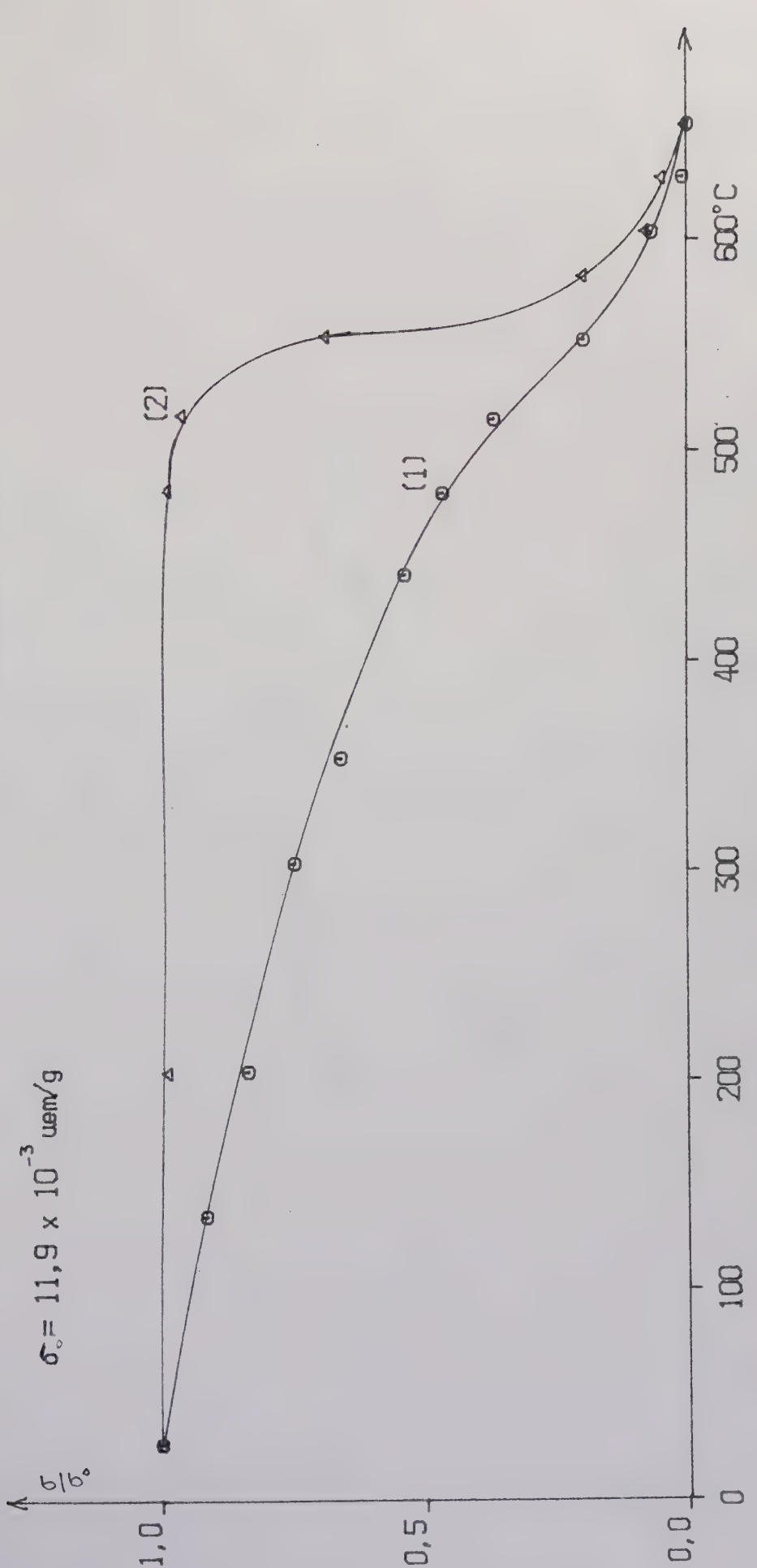

Figure 62: Diminution thermique d'une ARC (556°C; 4,27 oe; 72 hrs) de l'échantillon 09 (troisième chauffe)

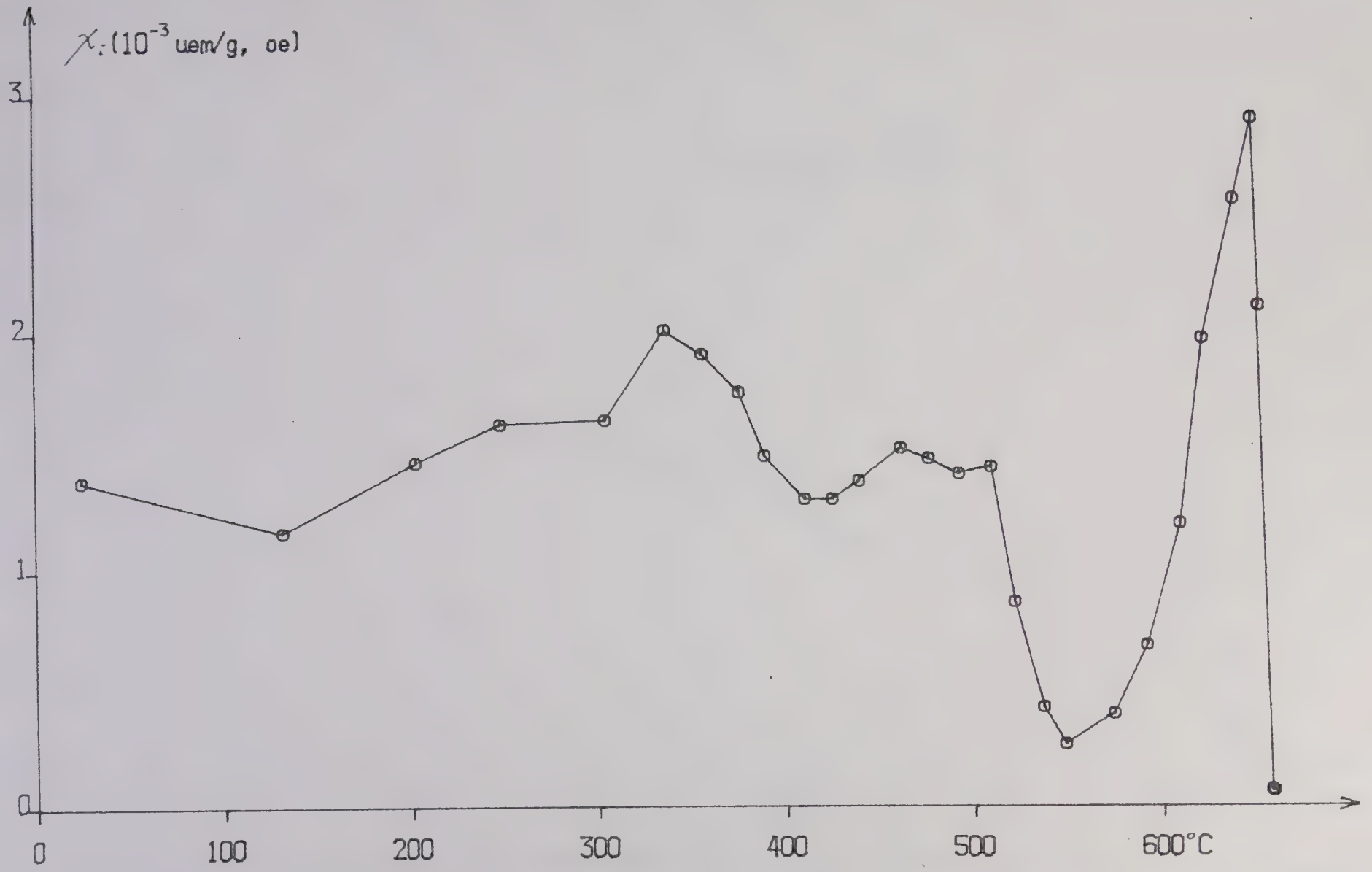

Figure 63: Susceptibilité initiale (mesurée à chaud) en fonction de la température de l'échantillon 09 (quatrième chauffe)

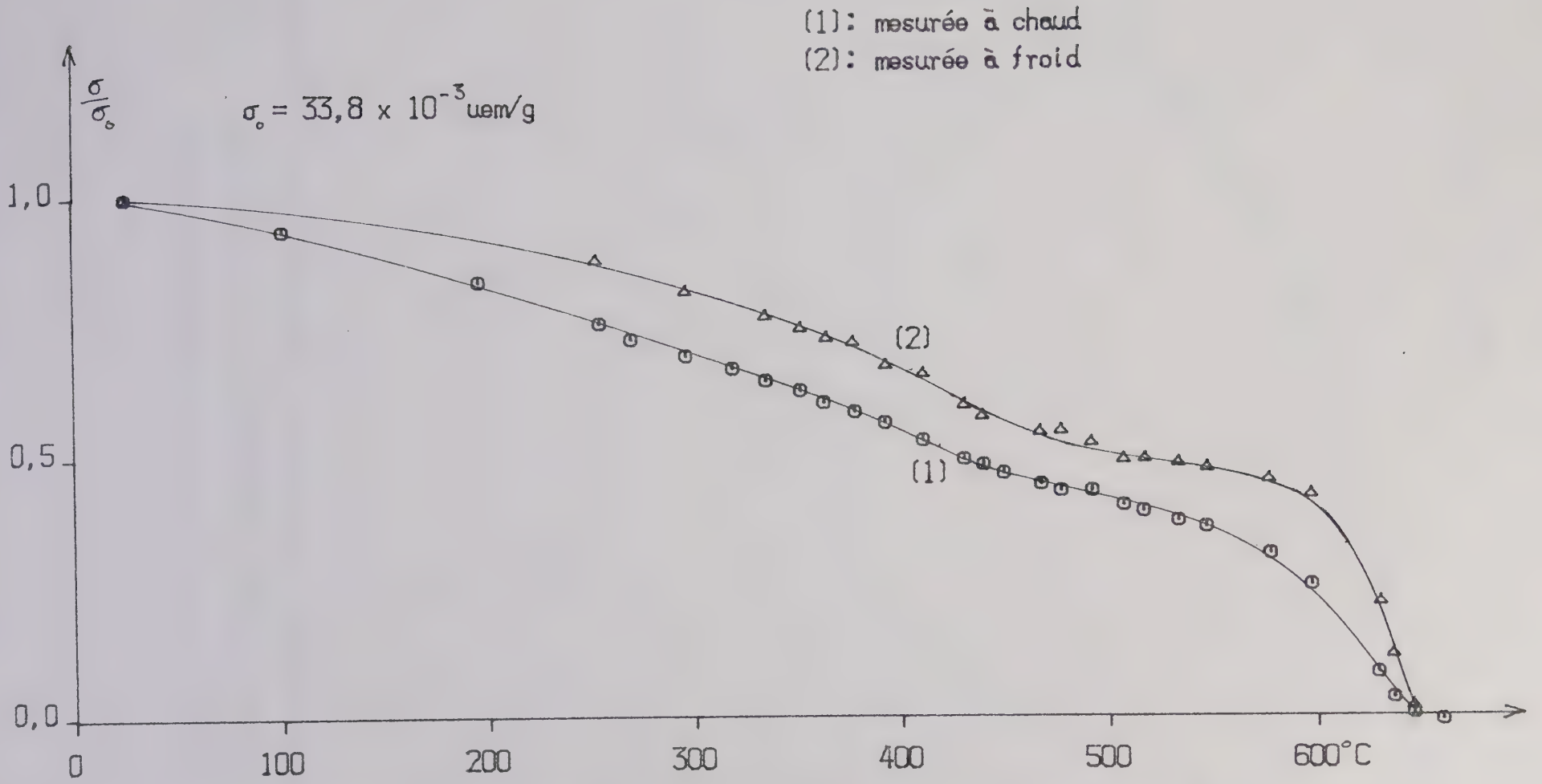

Figure 64: Diminution thermique de l'ATR (690—20°C; 1 oe) de l'échantillon 09 (sixième chauffe)

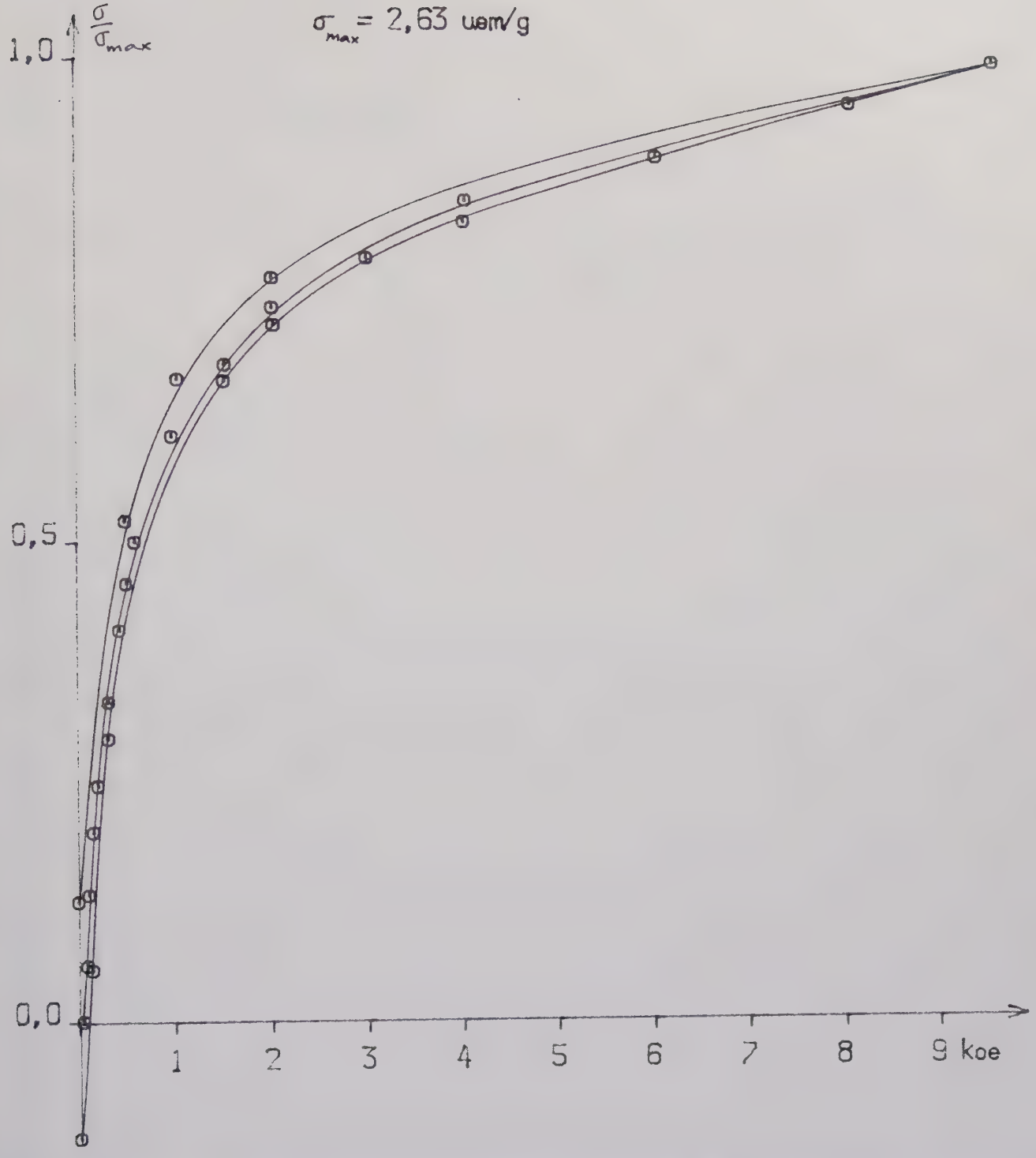

Figure 65 a: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation induite de la portion de l'échantillon 09 qui se trouvait au cours des chauffes au contact du porte-échantillon.

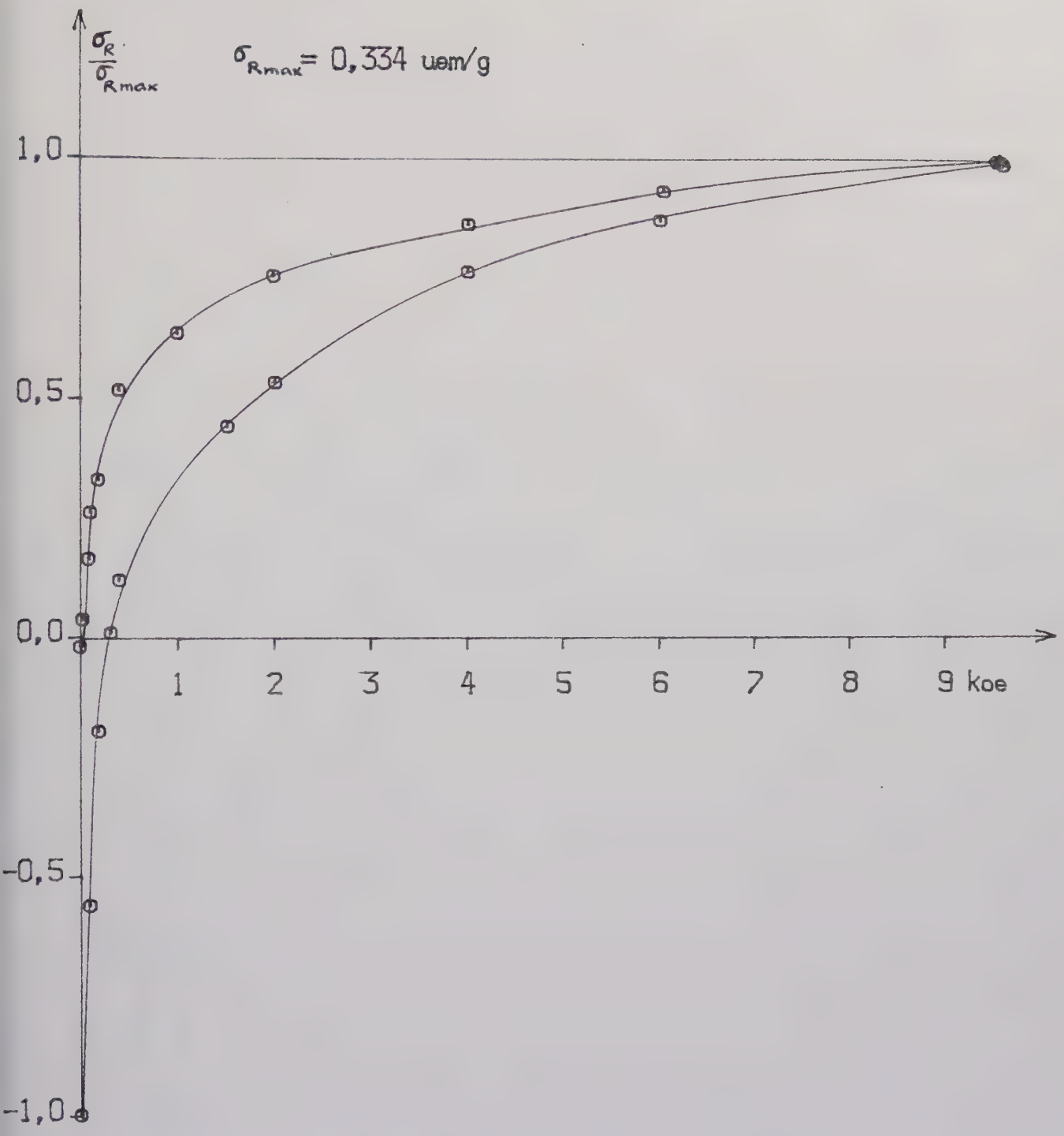

Figure 65 b: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation rémanente de la portion de l'échantillon 09 qui se trouvait au cours des chauffes au contact du porte-échantillon.

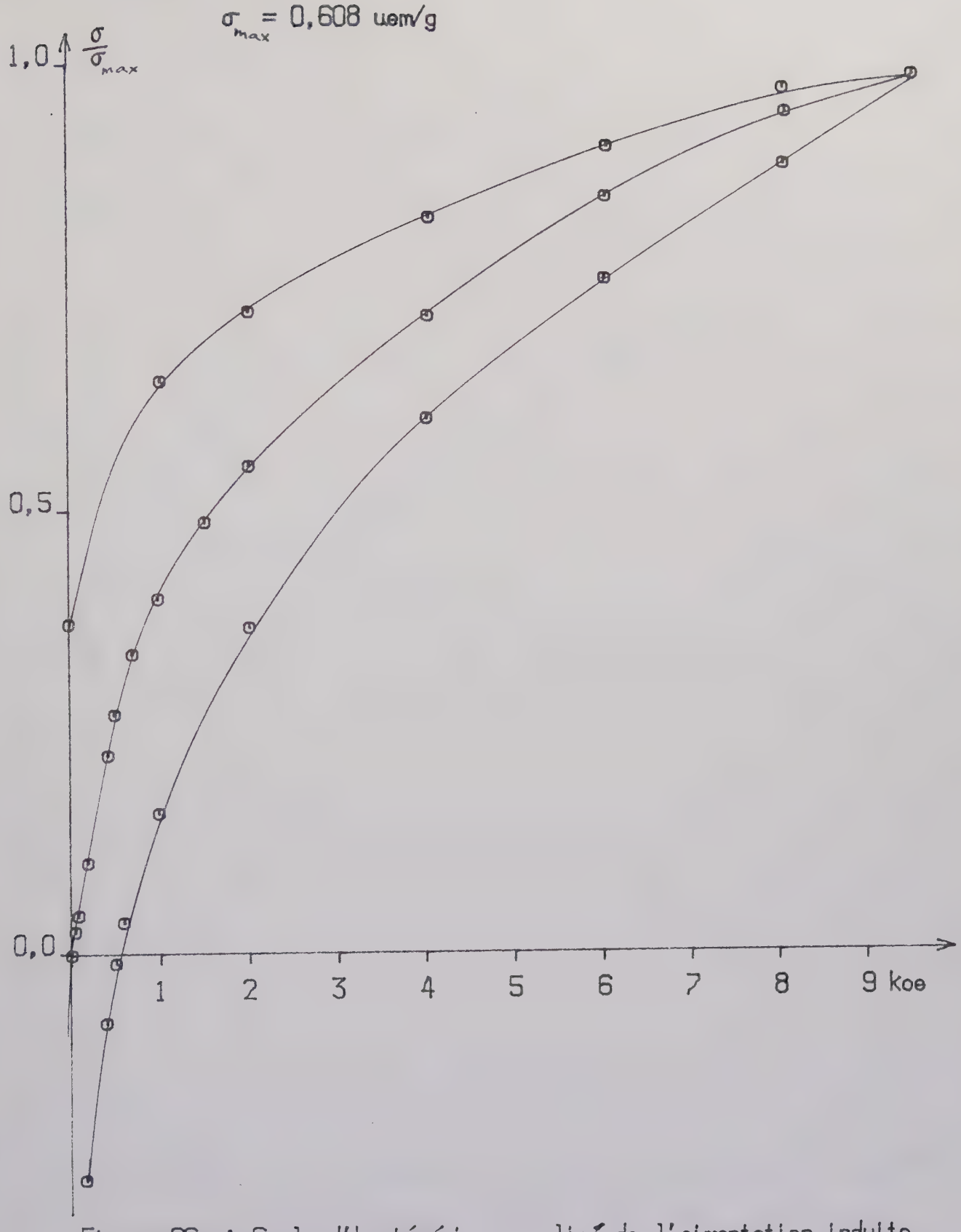

Figure 66 a: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation induite de la portion de l'échantillon 09 qui n'était pas, pendant les chauffes, au contact du porte-échantillon.

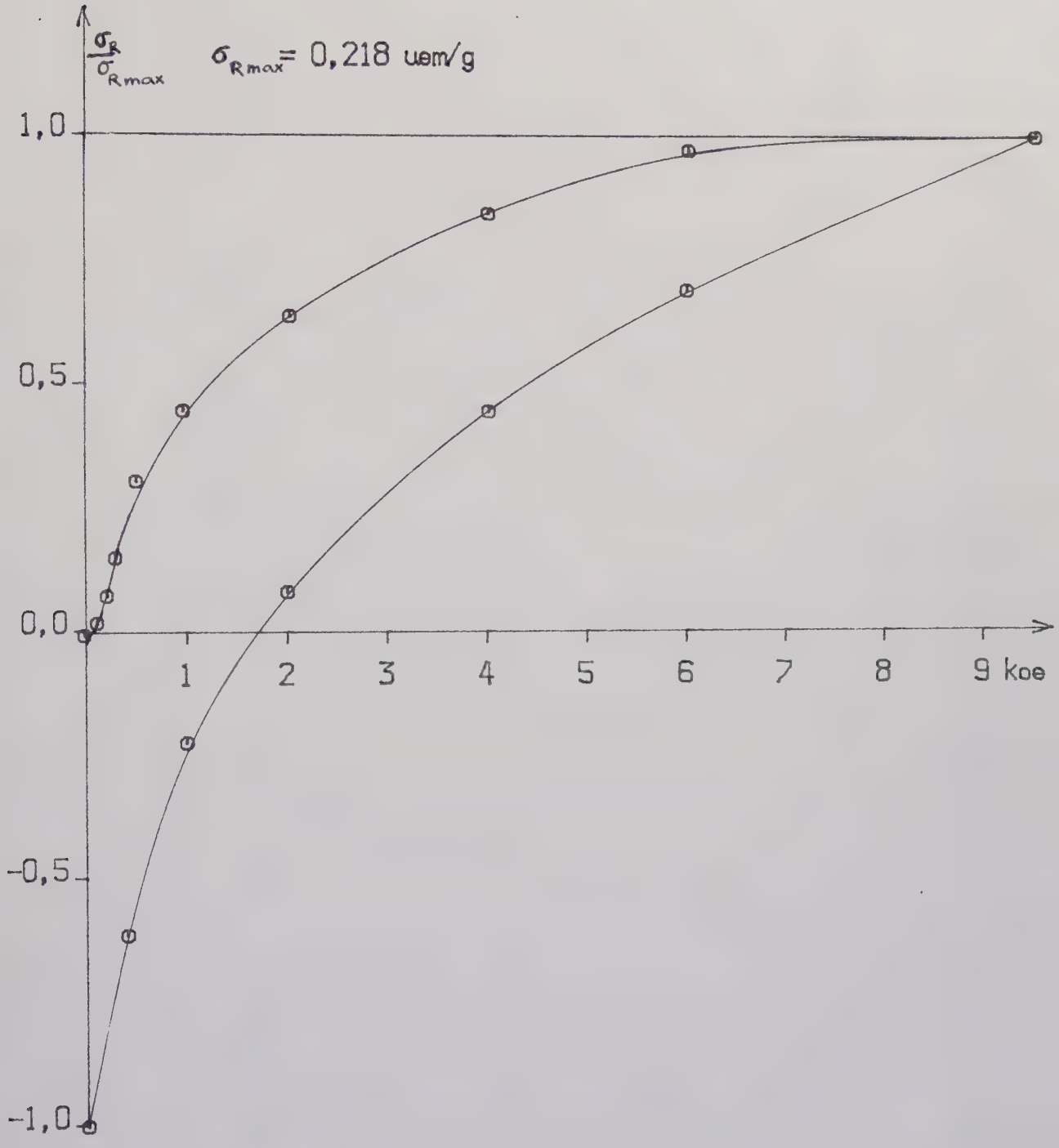

Figure 66 b: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation rémanente de la portion de l'échantillon 09 qui n'était pas, pendant les chauffes, au contact du porte-échantillon.

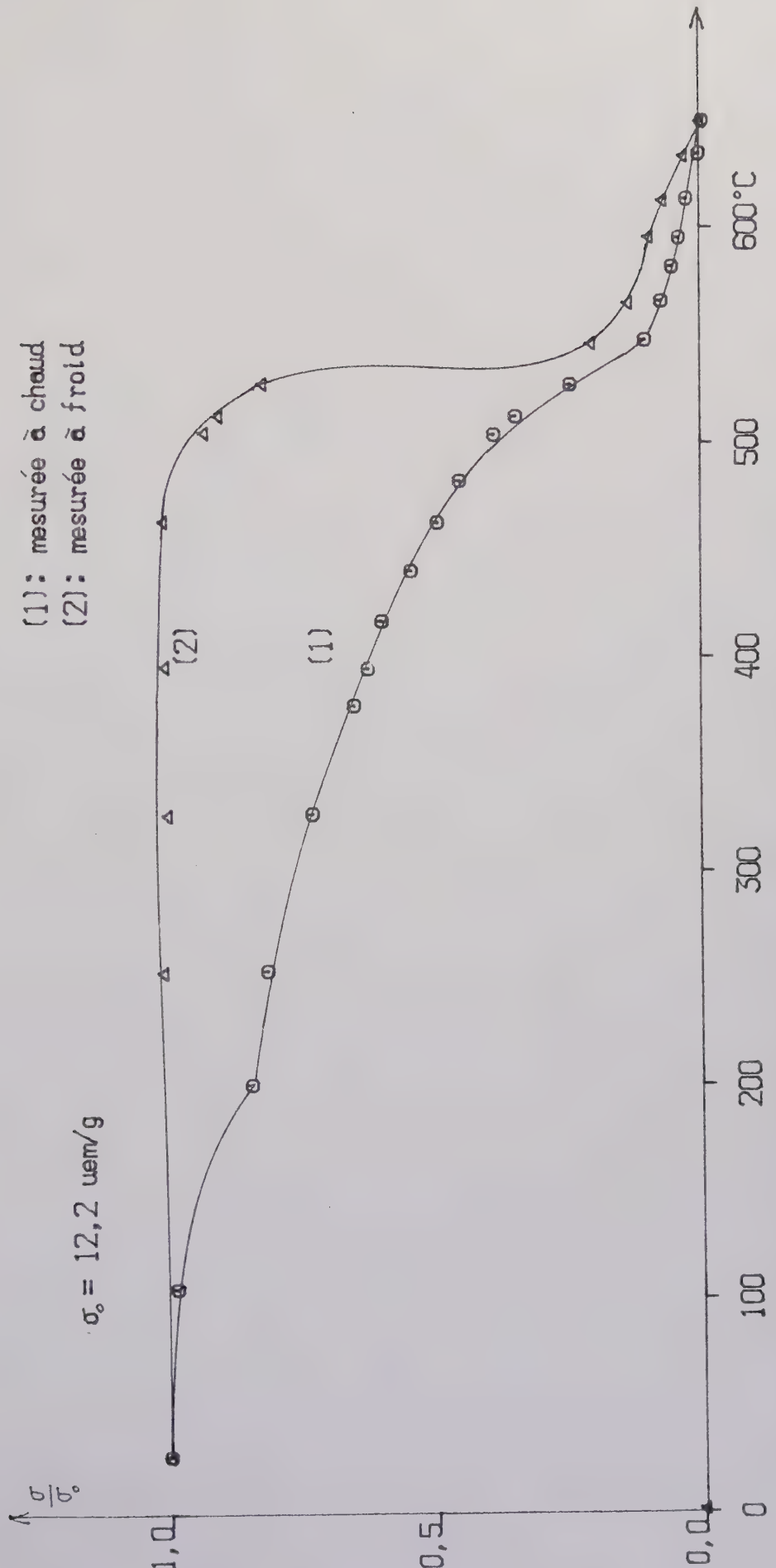

Figure 67: Diminution thermique de l'aimantation rémanente acquise par l'échantillon 010 chauffé à 598°C, sous un champ de 3,42 oe pendant 72 hrs. (deuxième chauffe)

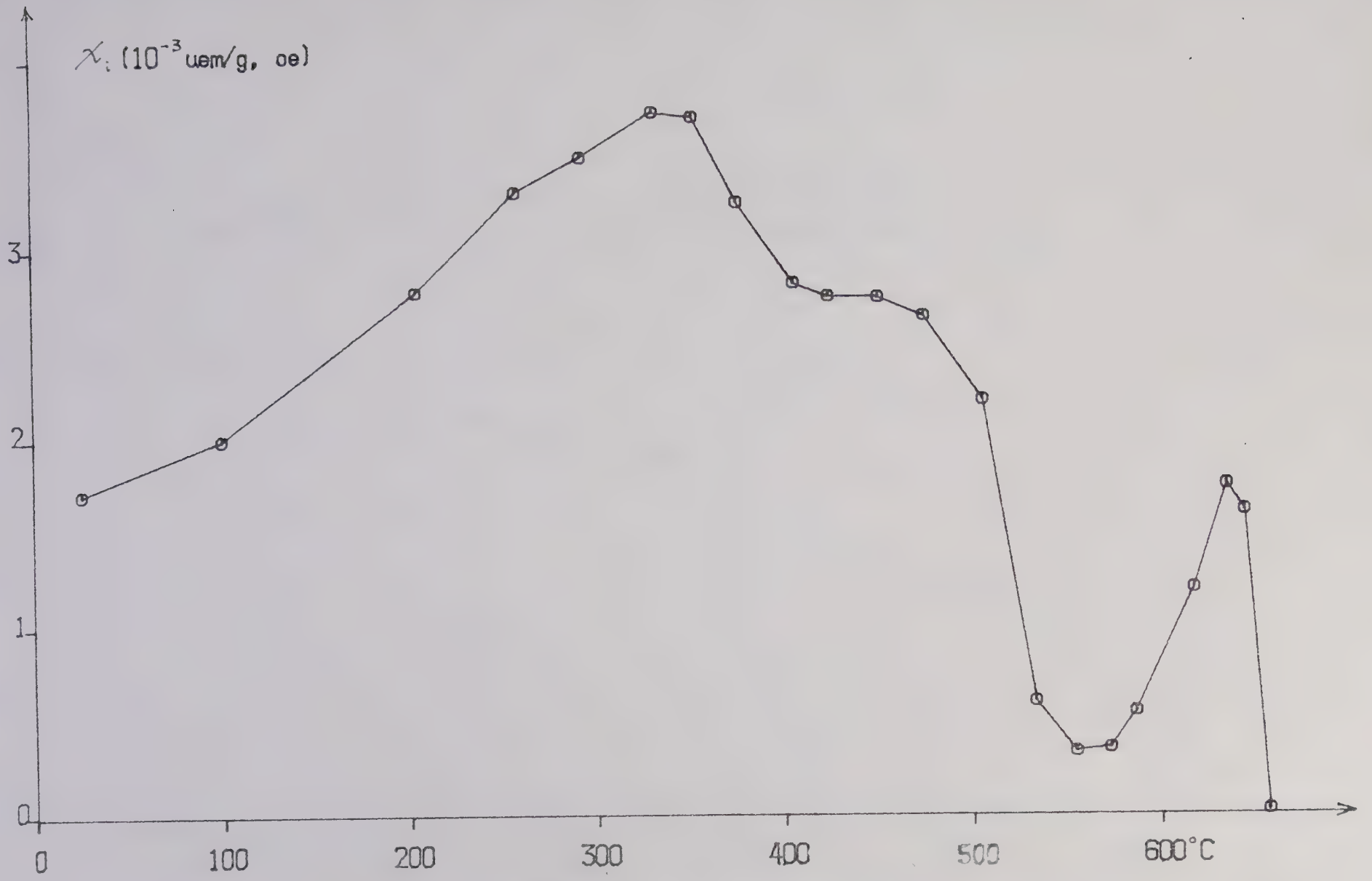

Figure 68: Susceptibilité initiale (mesurée à chaud) en fonction de la température de l'échantillon 010 (troisième chauffe)

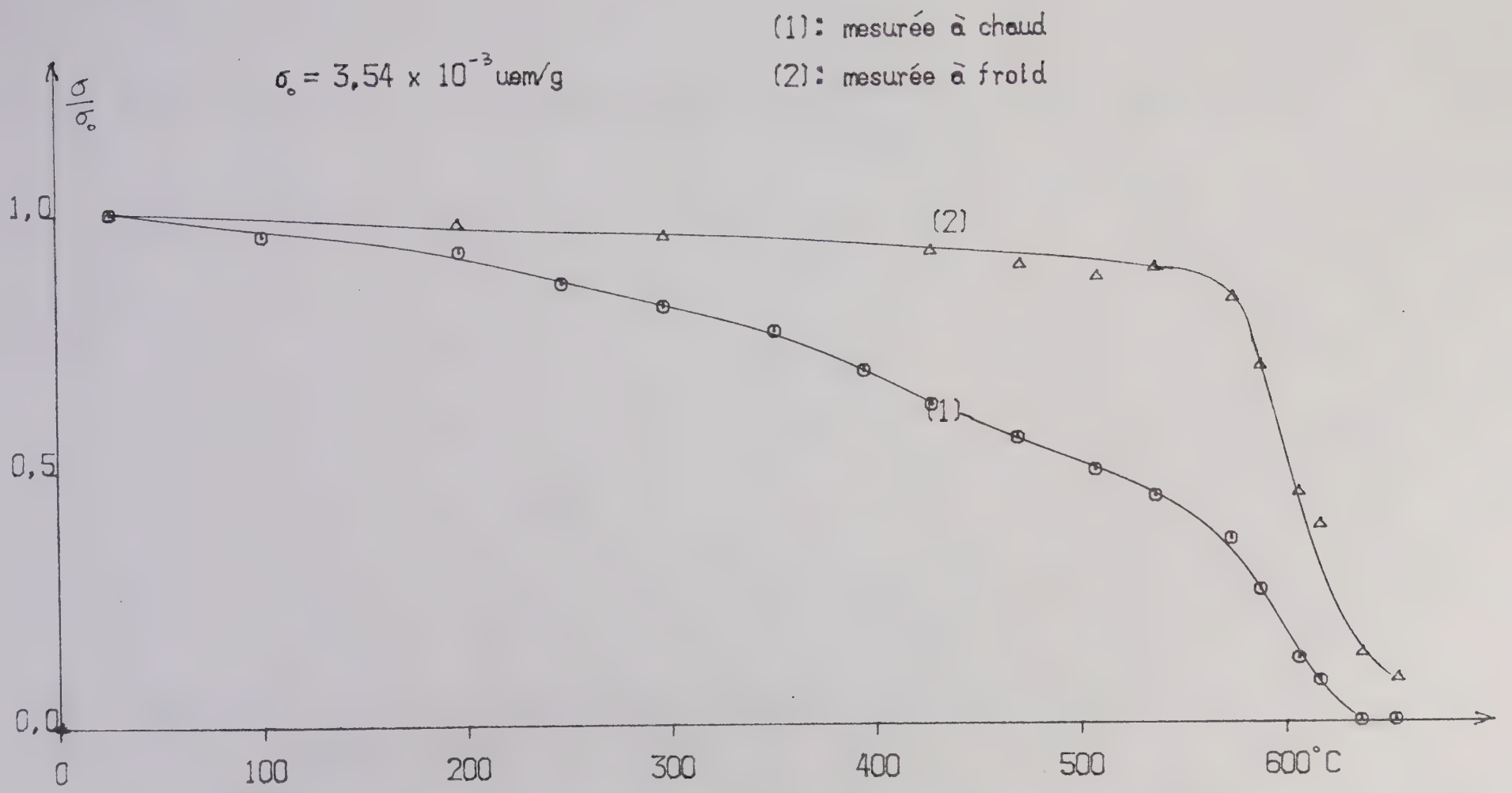

Figure 69: Diminution thermique de l'ARC (594°C; 4,27 oe; 72hrs) de l'échantillon 011 (troisième chauffe)

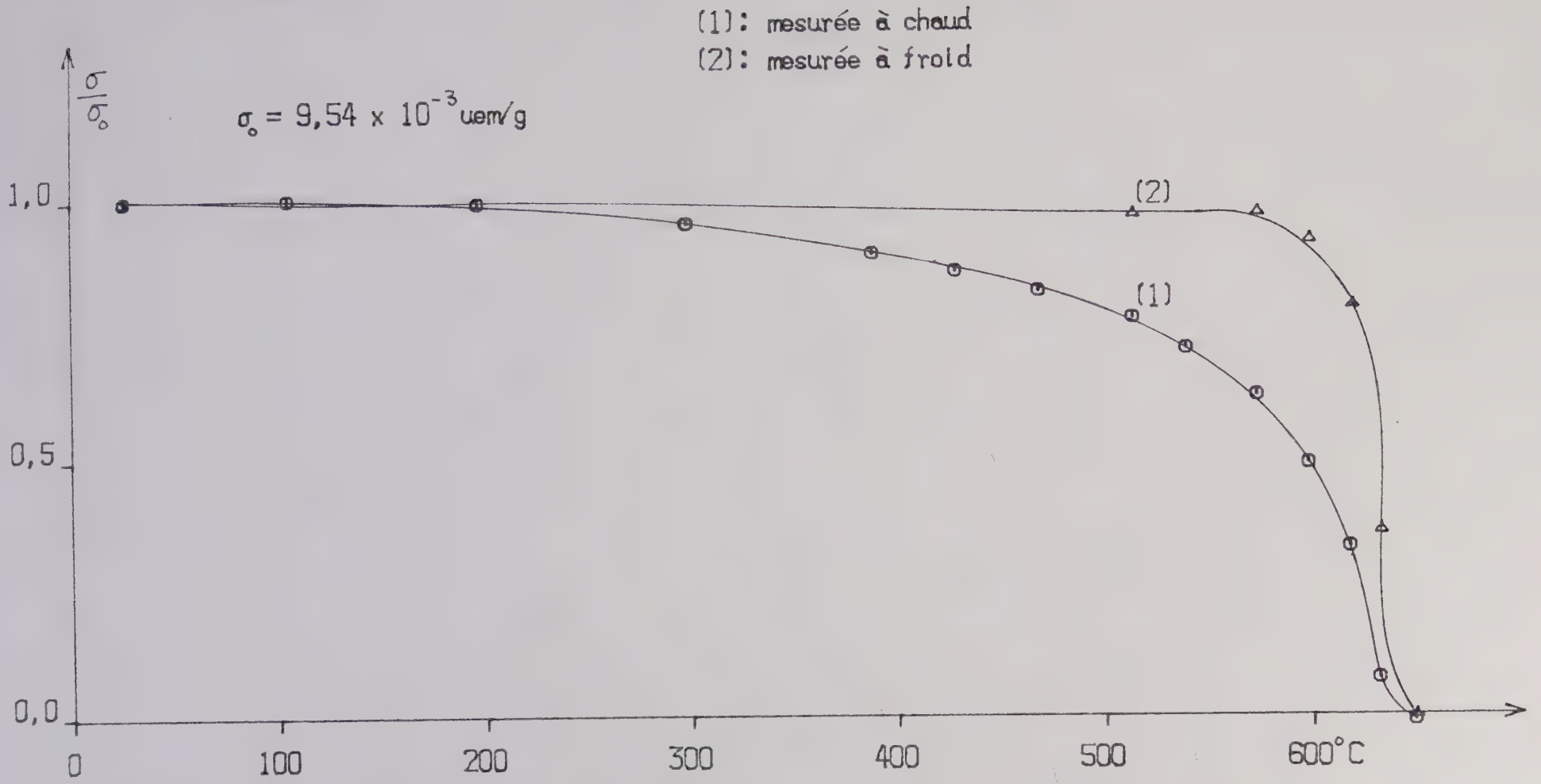

Figure 70: Diminution thermique de l'ATR (652--598°C; 1 oe) de l'échantillon 011 (cinquième chauffe)

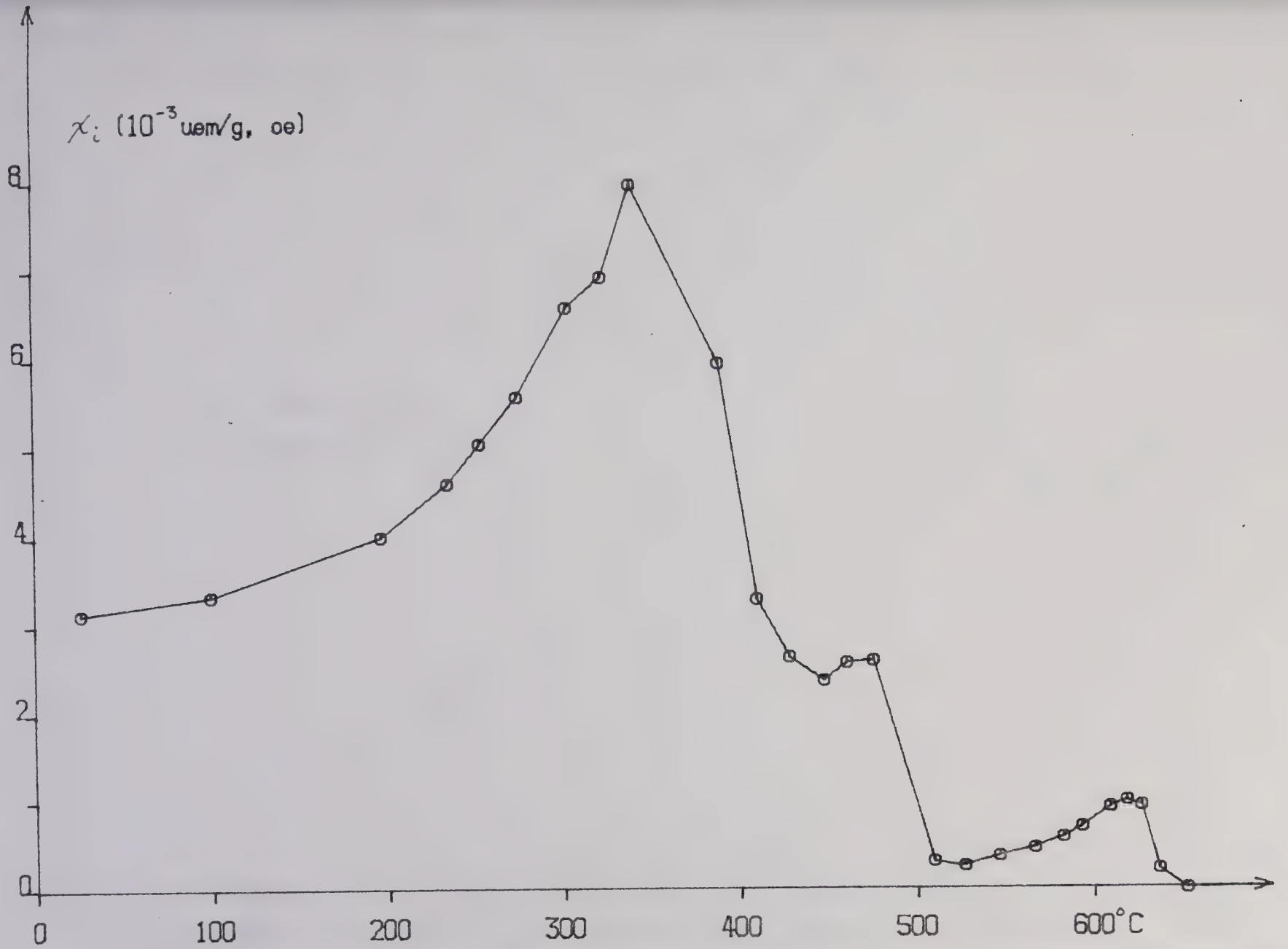

Figure 71: Susceptibilité initiale (mesurée à chaud) en fonction de la température de l'échantillon 011 (sixième chauffe)

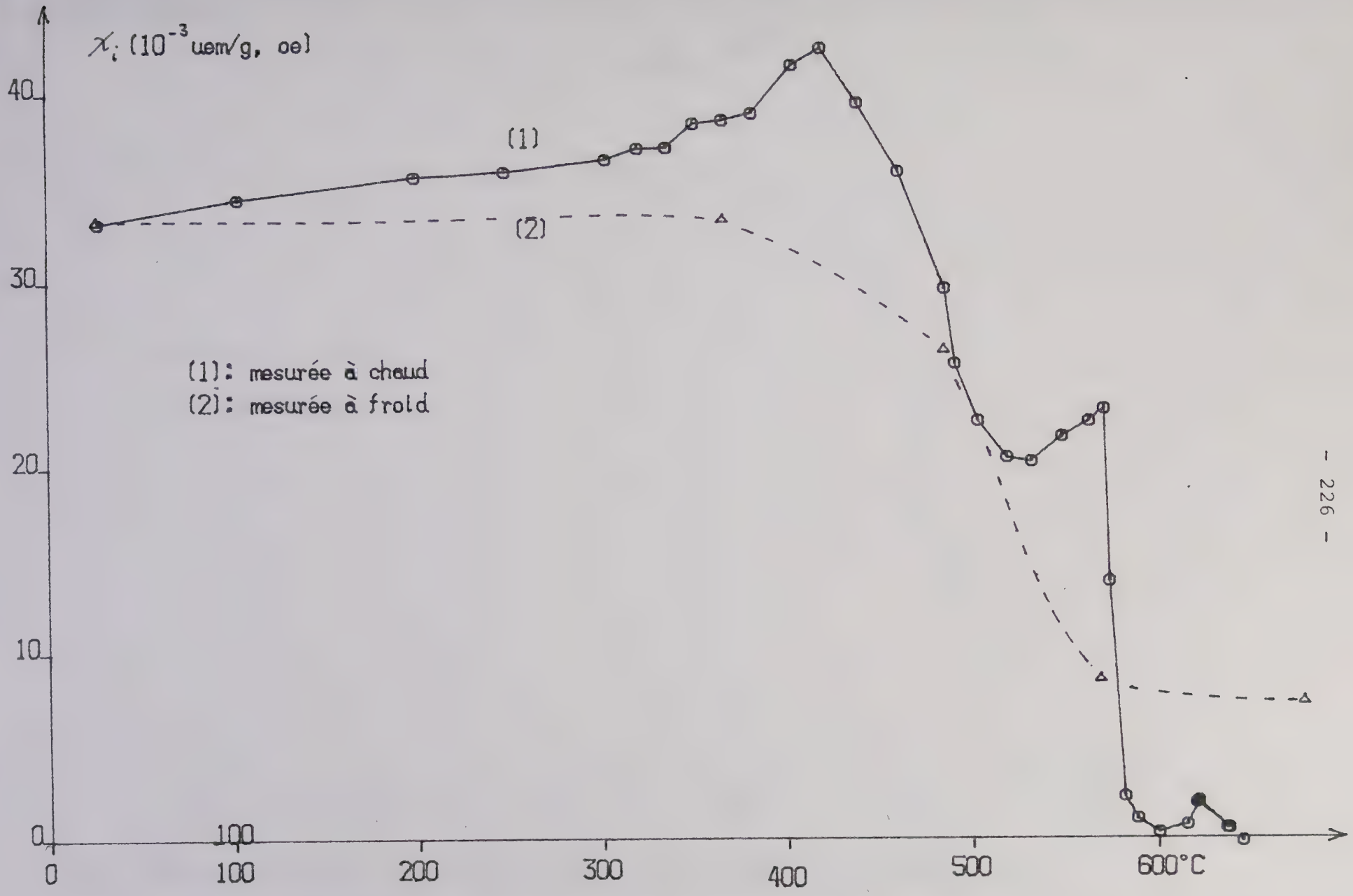

Figure 72: Susceptibilité initiale en fonction de la température de l'échantillon 012'
(reconstitué à partir de l'échantillon 012 qui avait subi une chauffe interrompue).

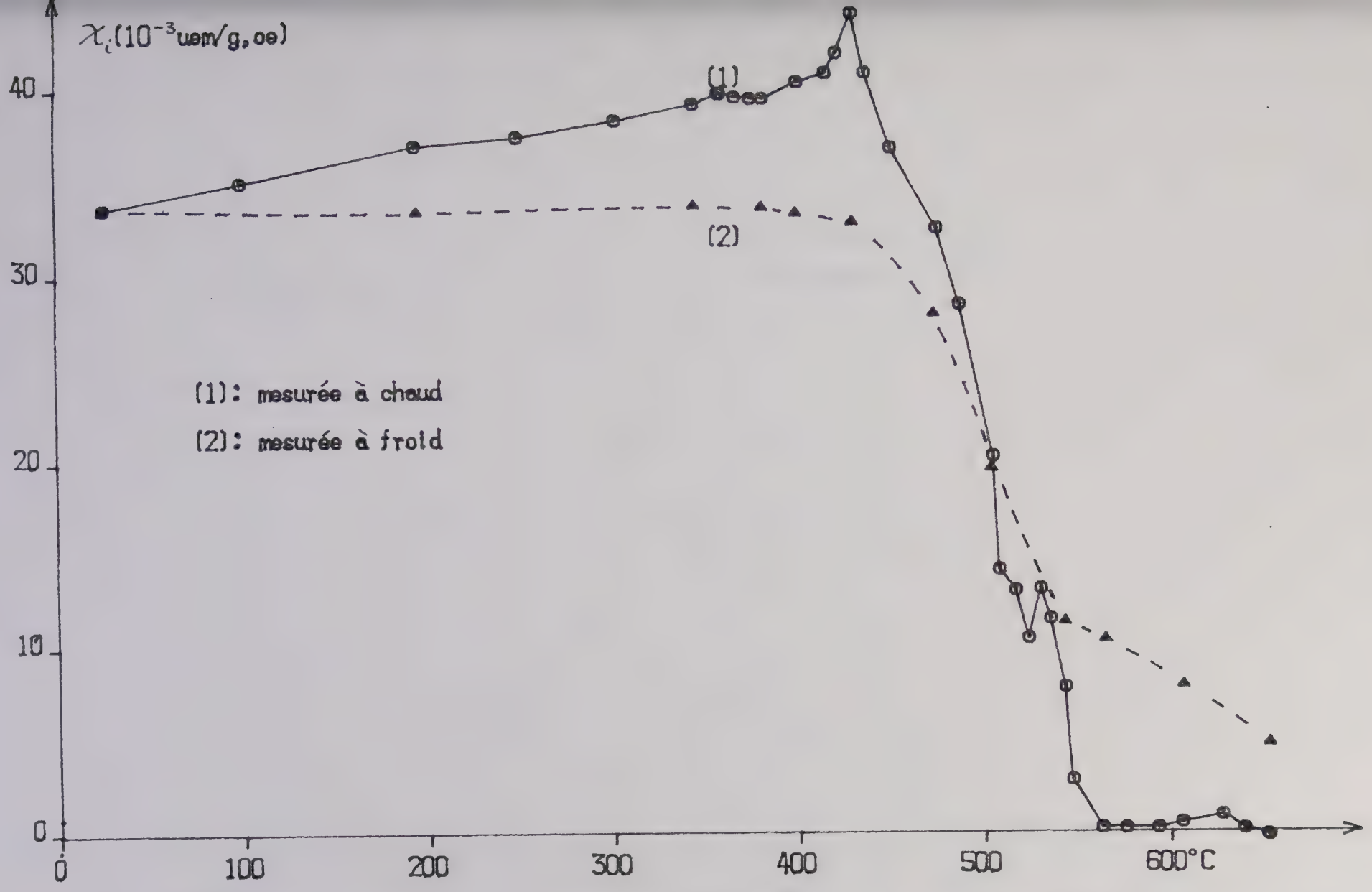

Figure 73: Susceptibilité initiale en fonction de la température de l'échantillon 013 (deuxième chauffe).

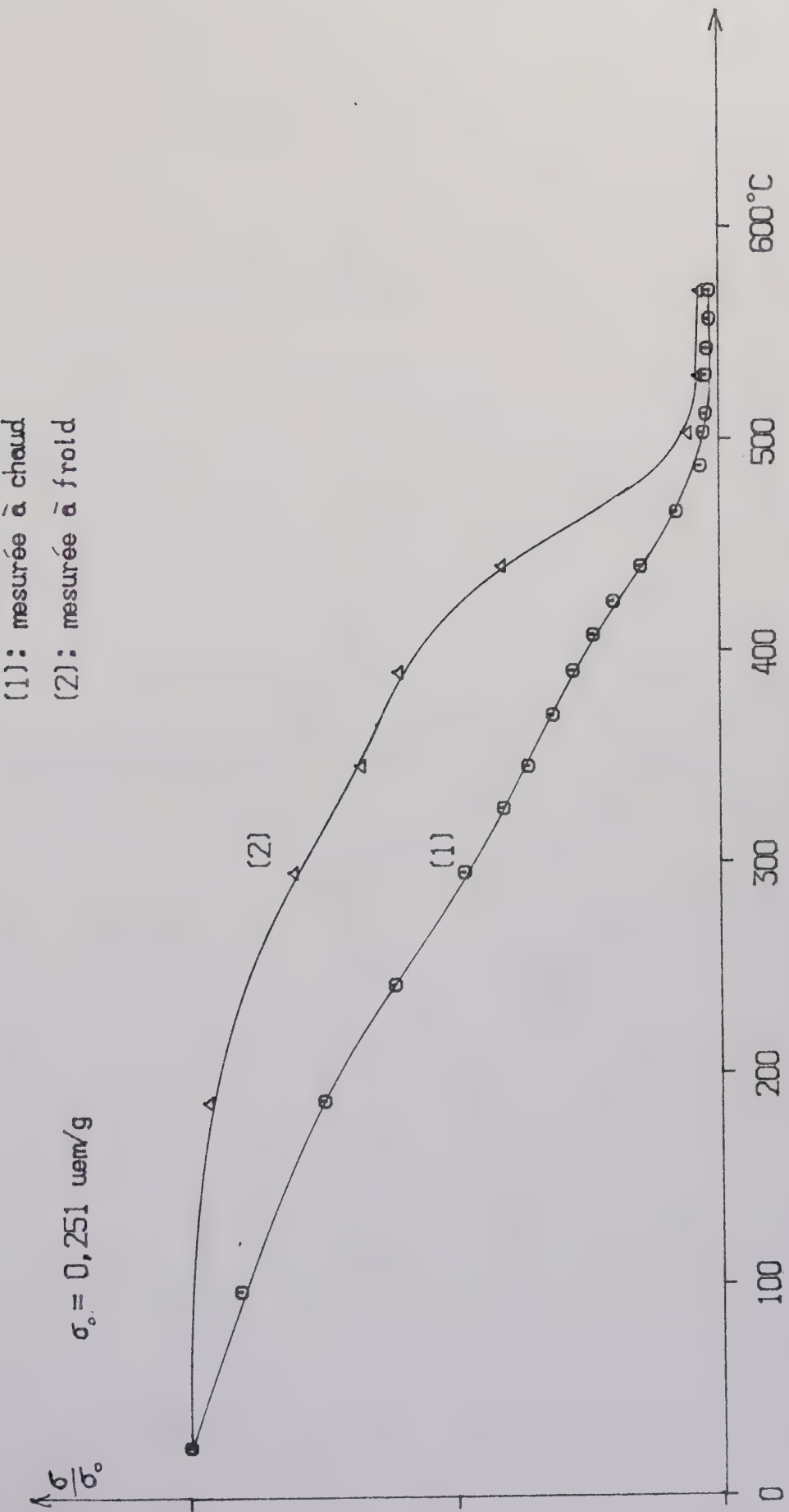

Figure 74: Diminution thermique de l'ATR (676—22°C; 1 oe) de l'échantillon 013 (quatrième chauffe)

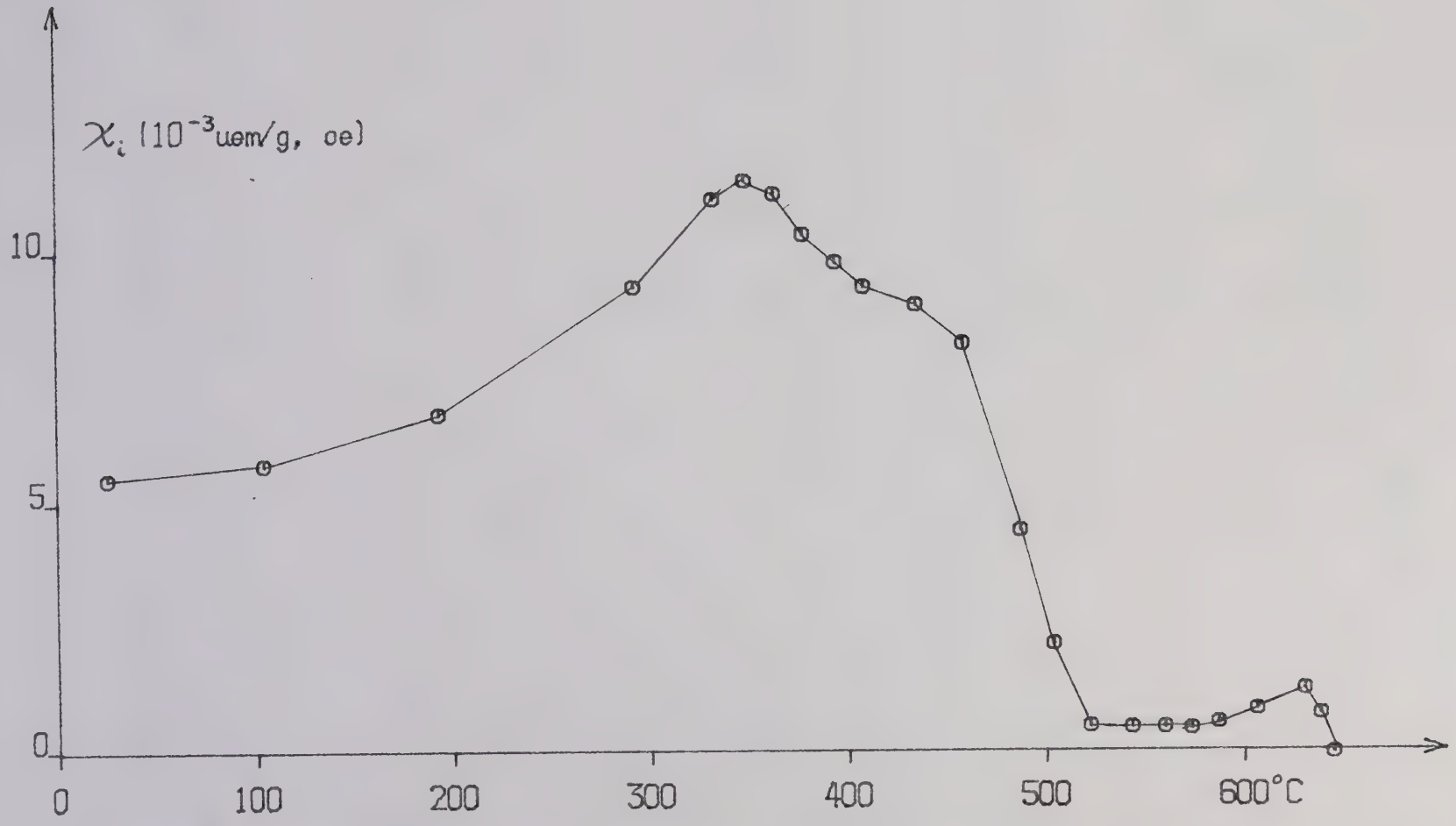

Figure 75: Susceptibilité initiale (mesurée a chaud) en fonction de la température de l'échantillon 013 (cinquième chauffe)

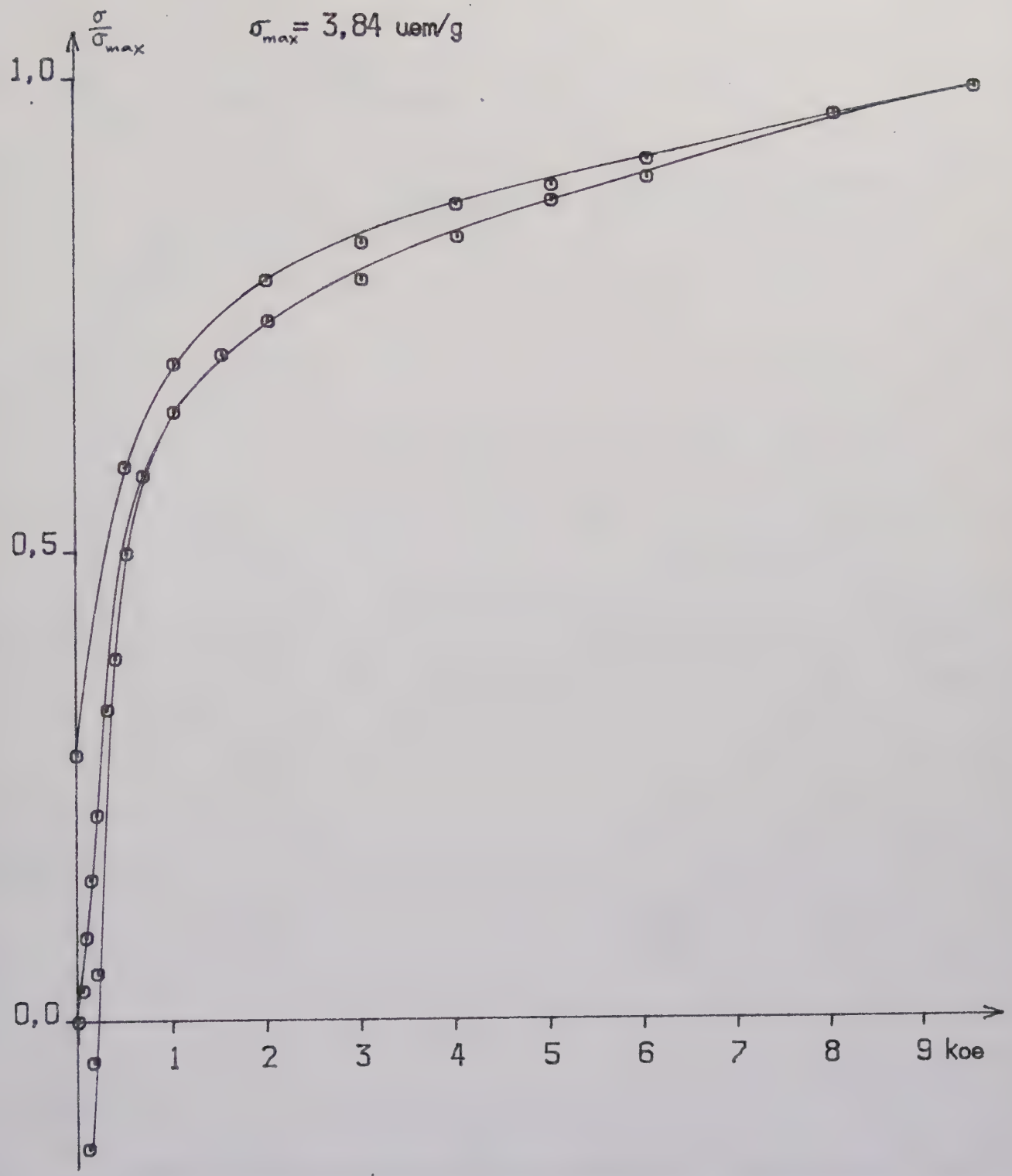

Figure 76 a: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation induite de l'échantillon 013 après la quatrième chauffe.

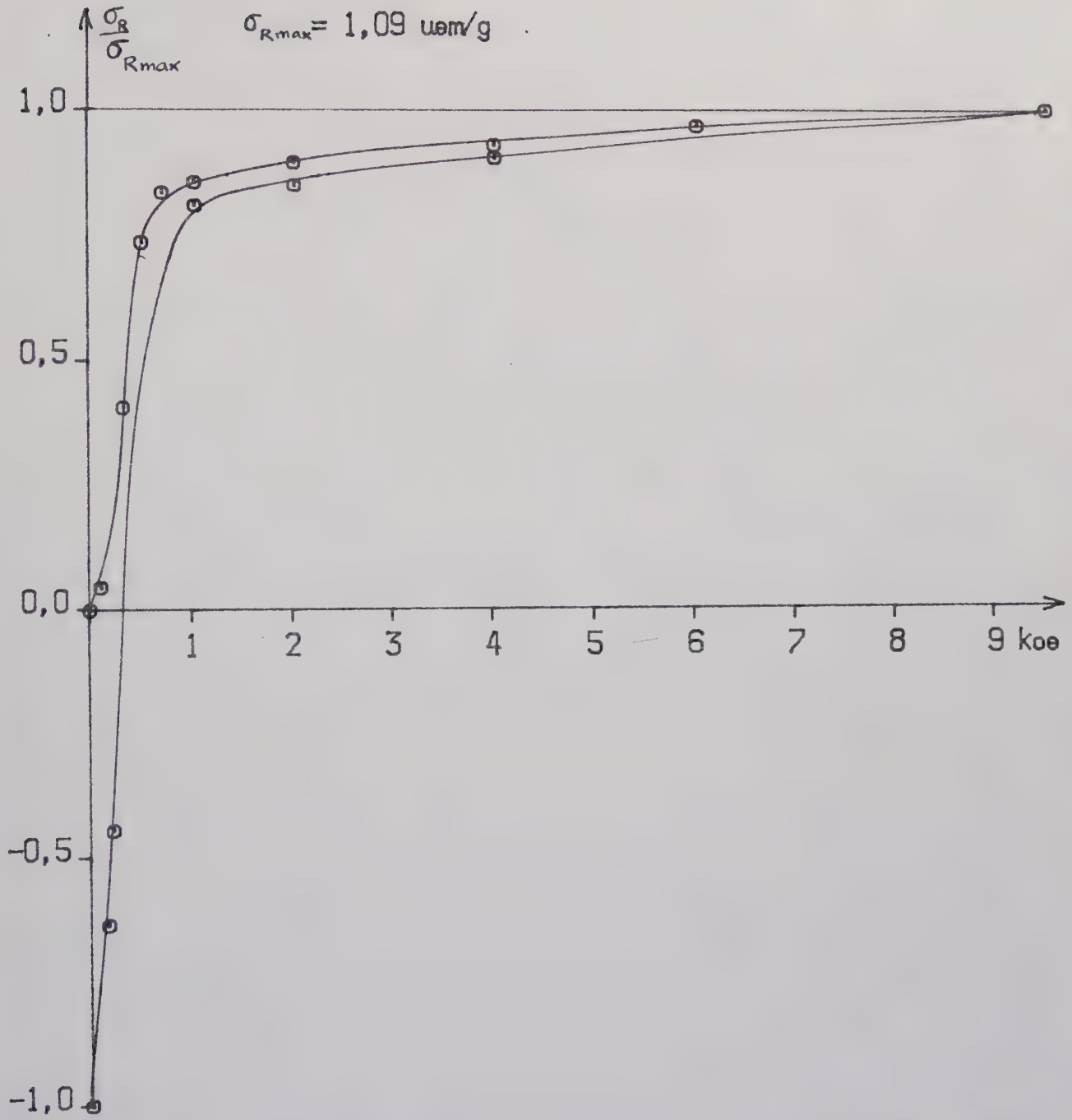

Figure 76 b: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation rémanente de l'échantillon 013 après la quatrième chauffe

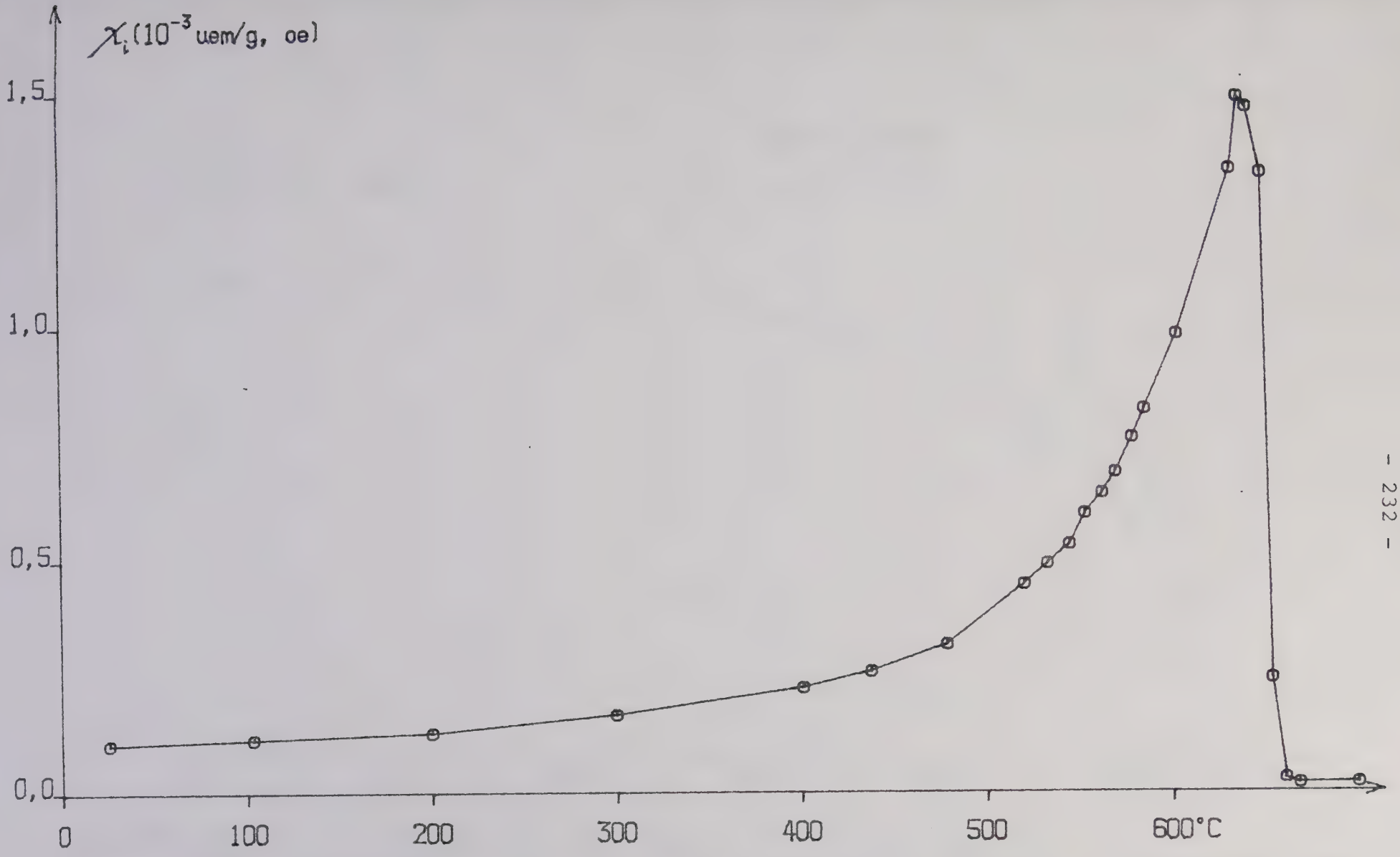

Figure 77: Susceptibilité initiale (mesurée à chaud) en fonction de la température de l'échantillon 014 (deuxième chauffe)

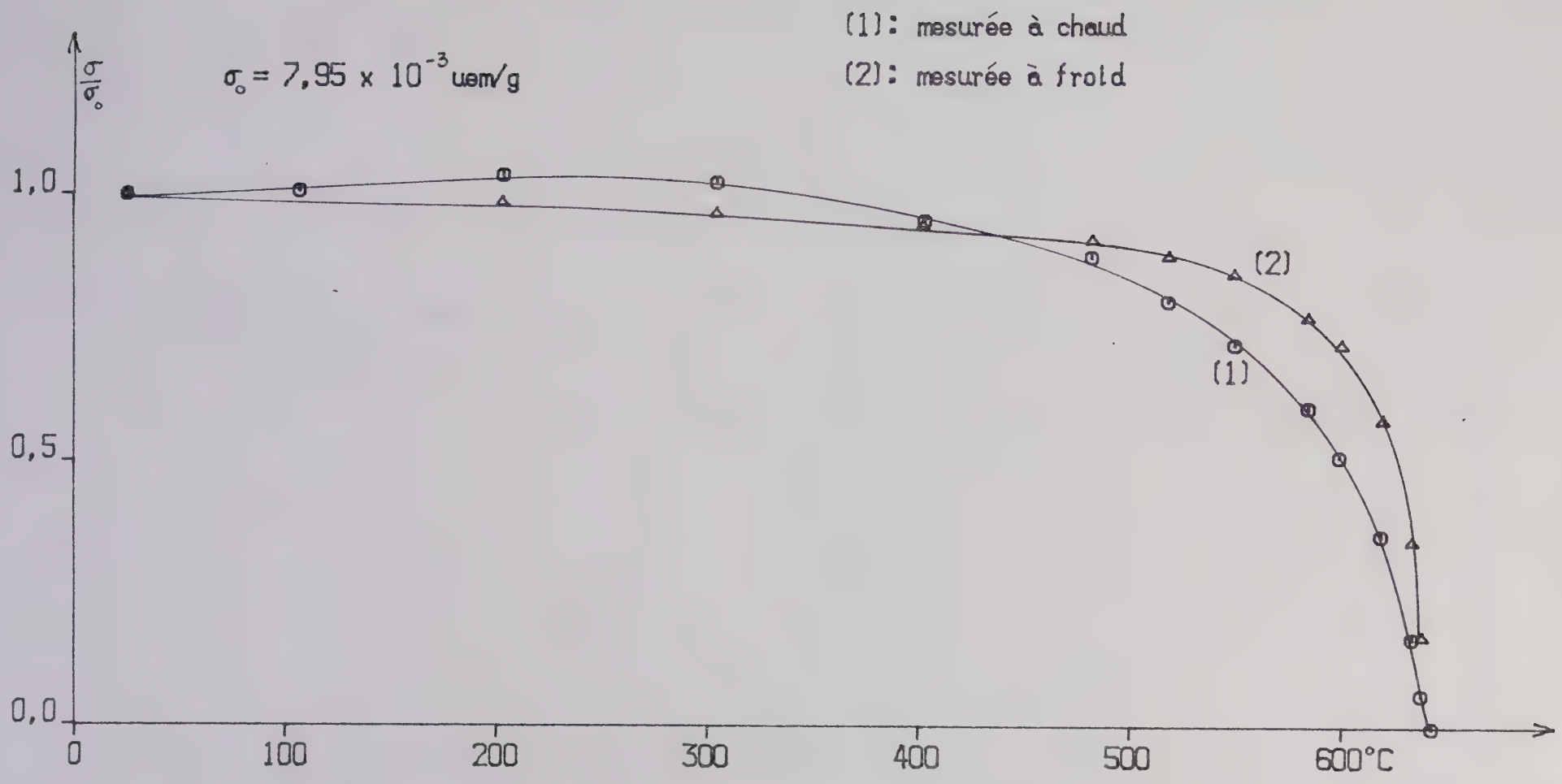

Figure 78: Diminution thermique de l'ATR (700—20°C; 1 oe) de l'échantillon 014 (quatrième chauffe)

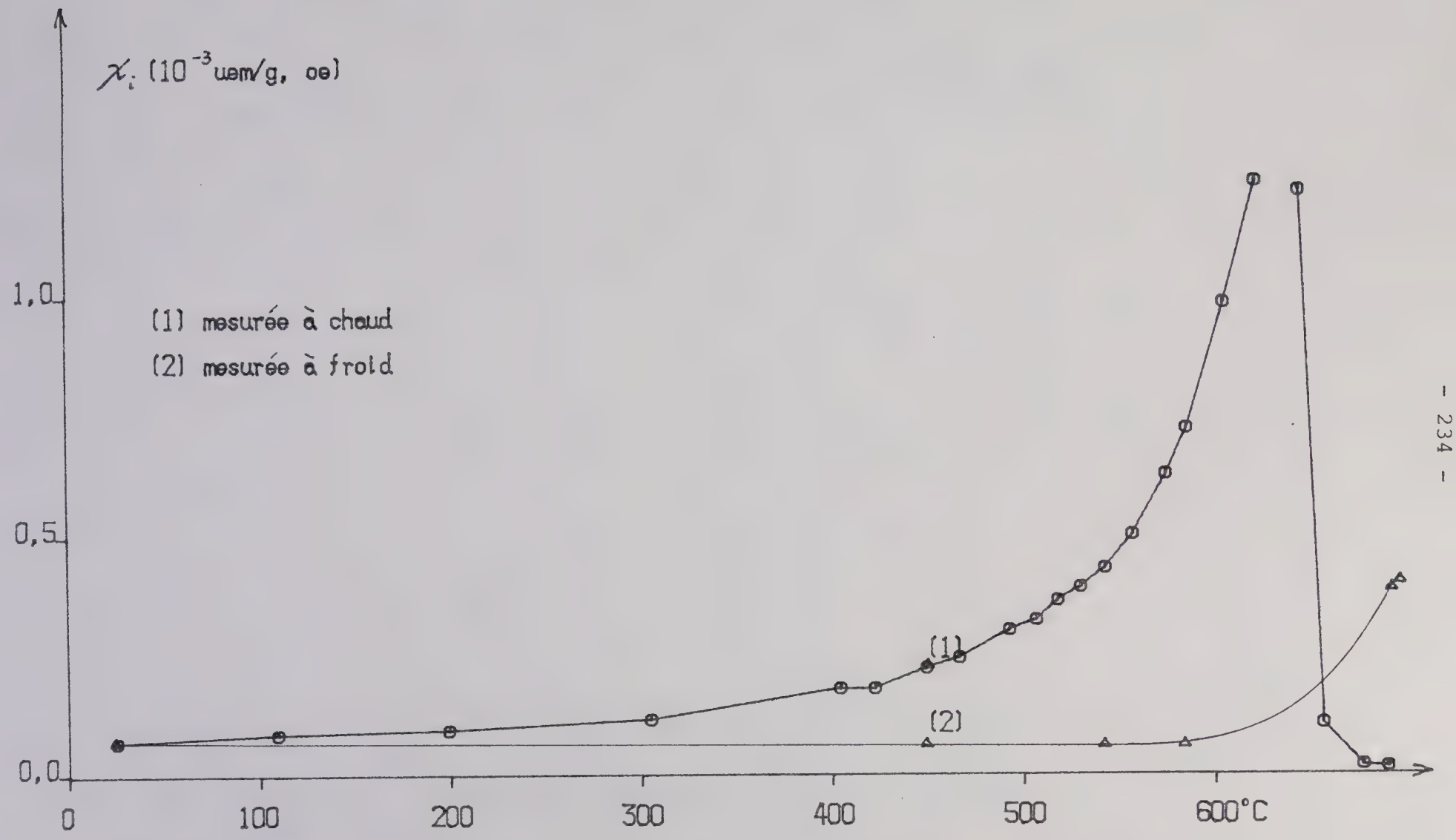

Figure 79: Susceptibilité initiale en fonction de la température de l'échantillon 015 (troisième chauffe)

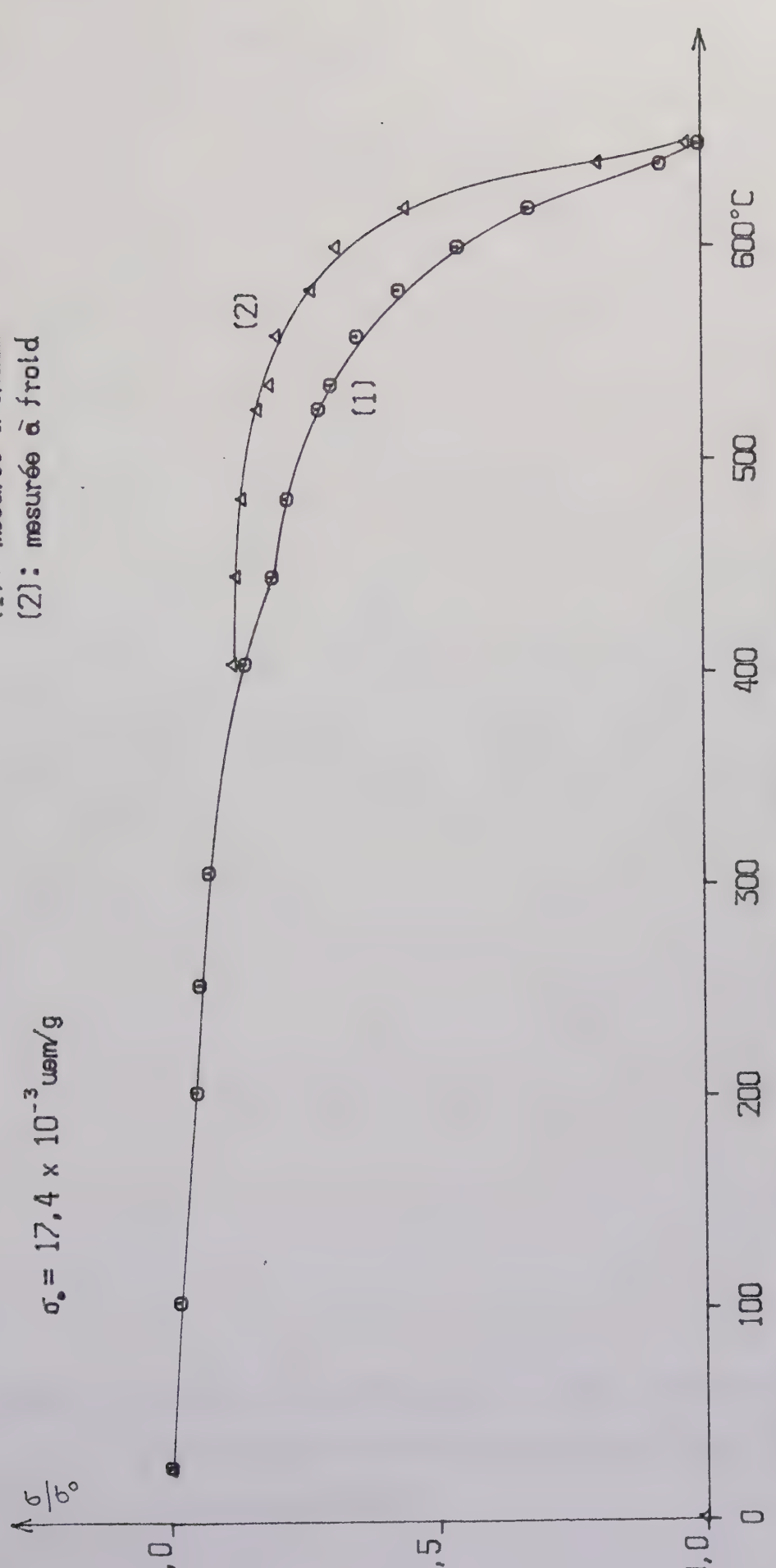

Figure 80: Diminution thermique de l'ATR (694—20°C; 2 oe) de l'échantillon 015 (cinquième chauffe)

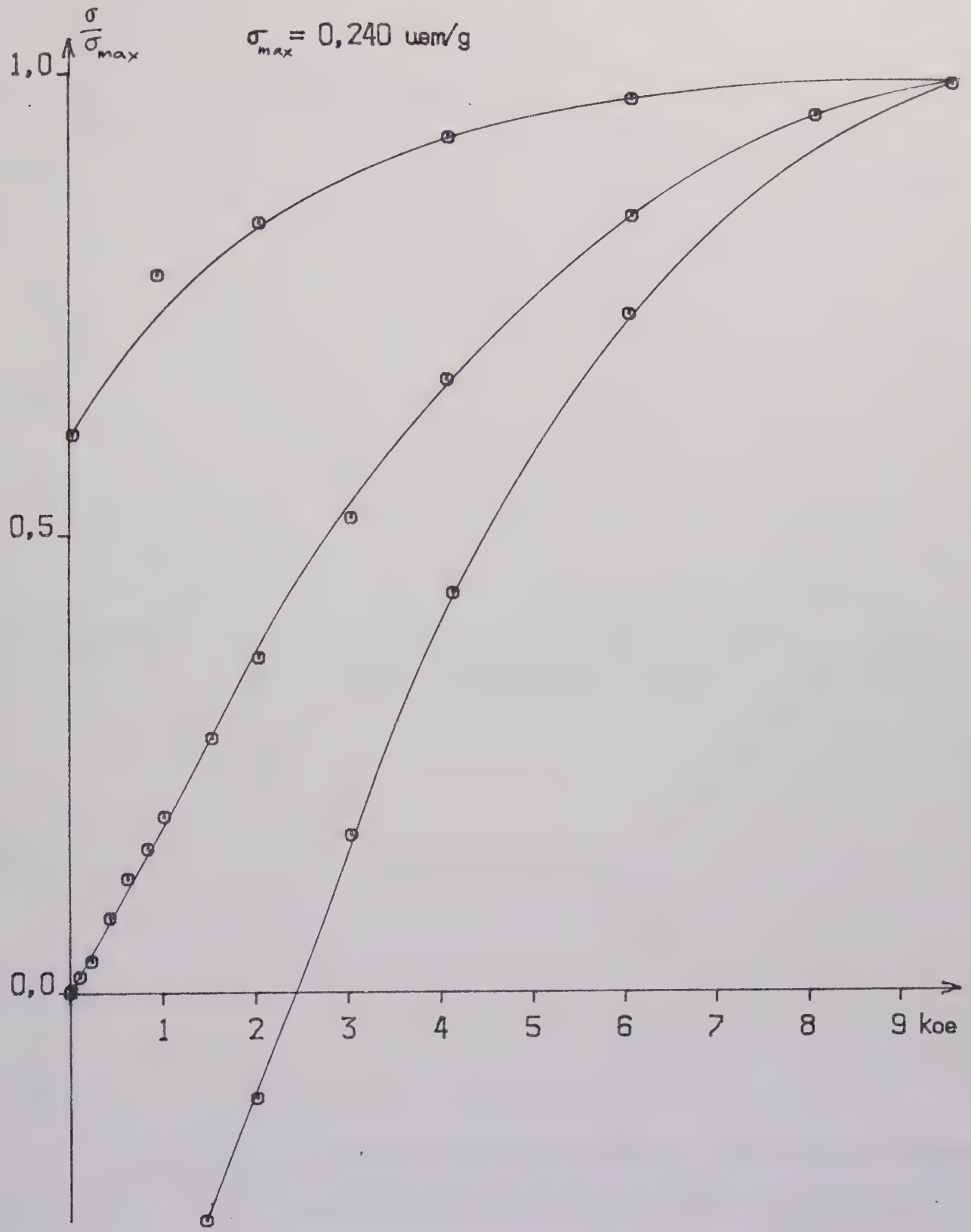

Figure 81 a: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation induite de la partie supérieure de l'échantillon 015 après la cinquième chauffe

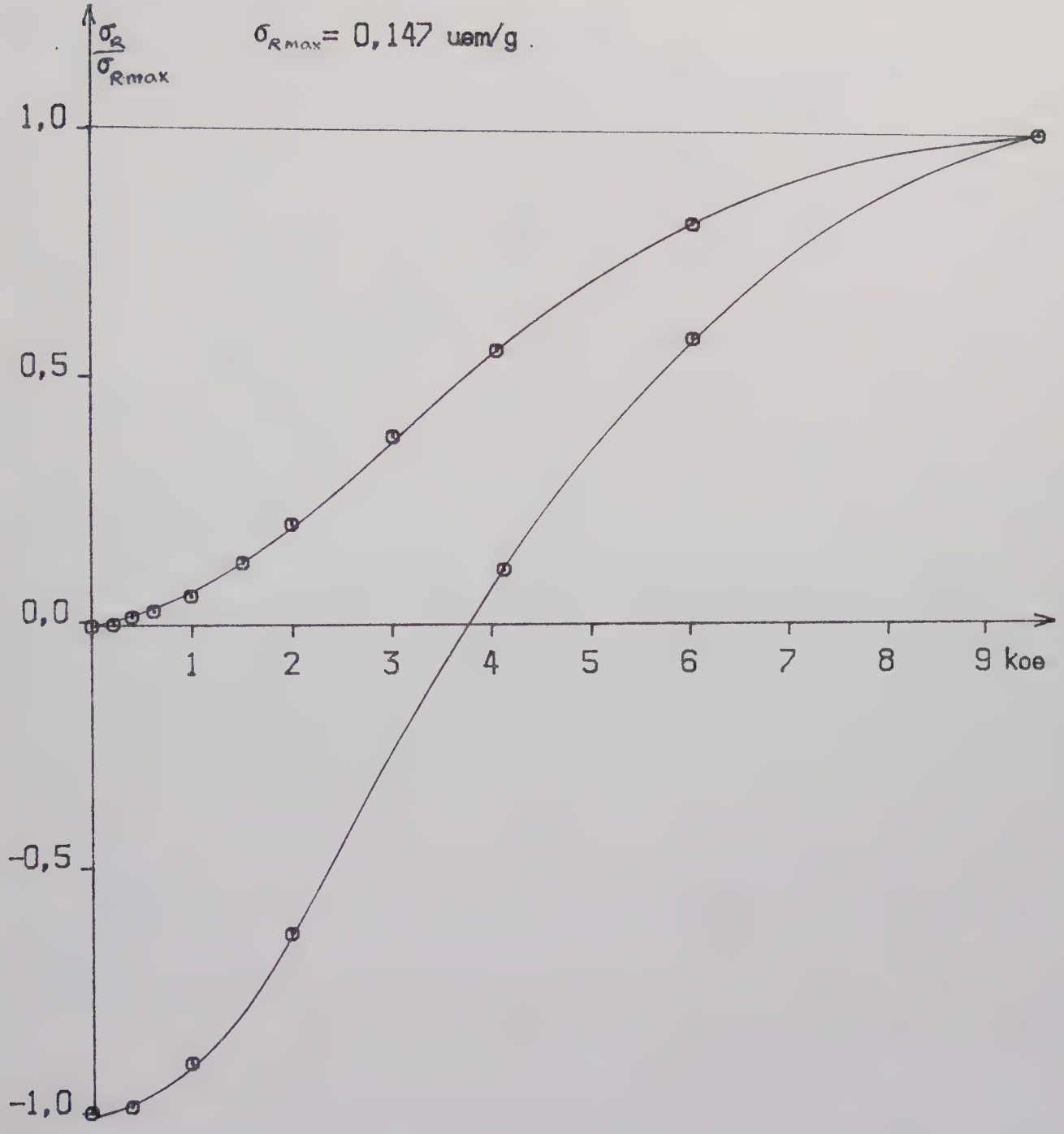

Figure 81 b: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation rémanente de la partie supérieure de l'échantillon 015 après la cinquième chauffe

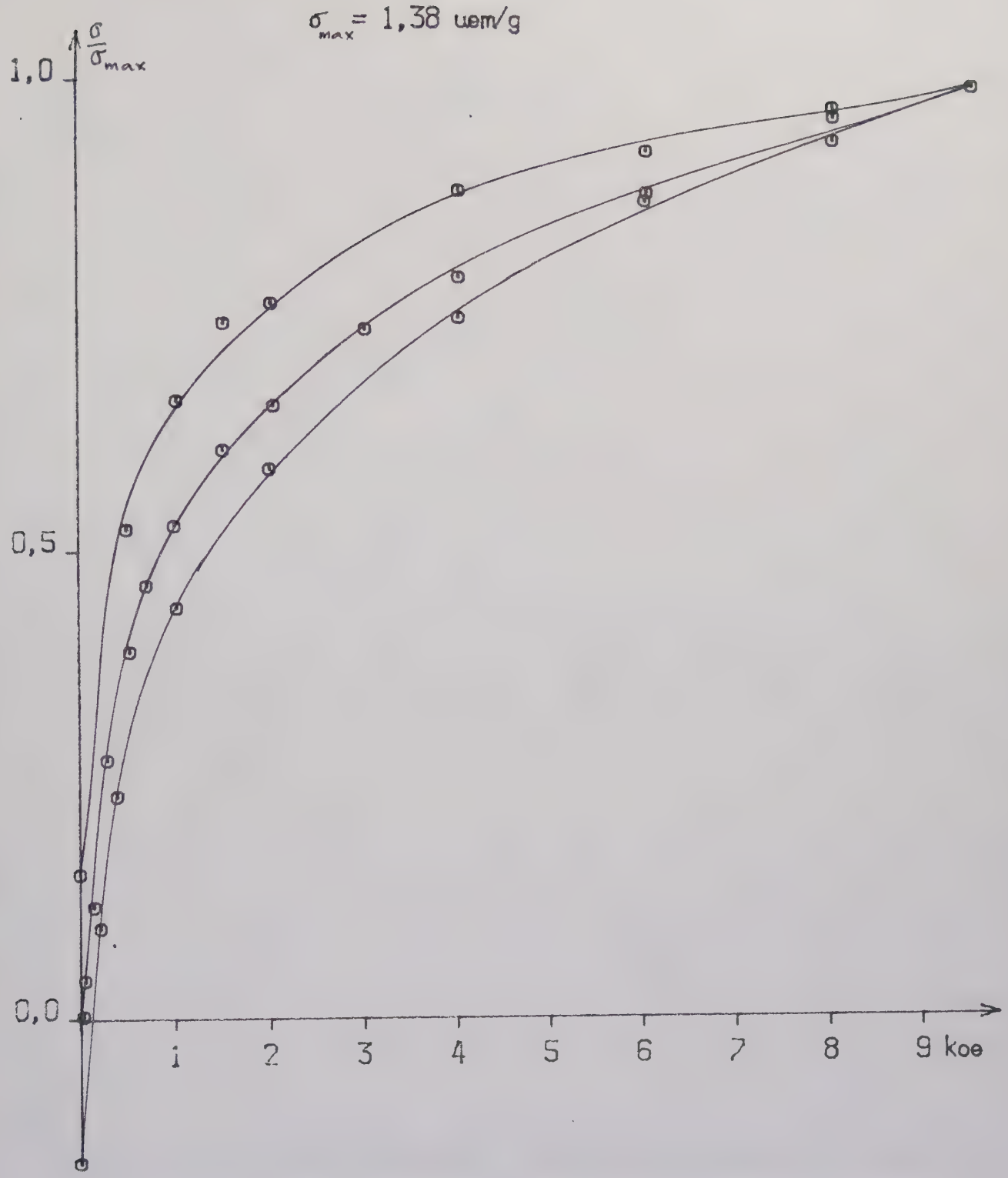

Figure 82 a: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation induite de la partie inférieure de l'échantillon 015 après la cinquième chauffe

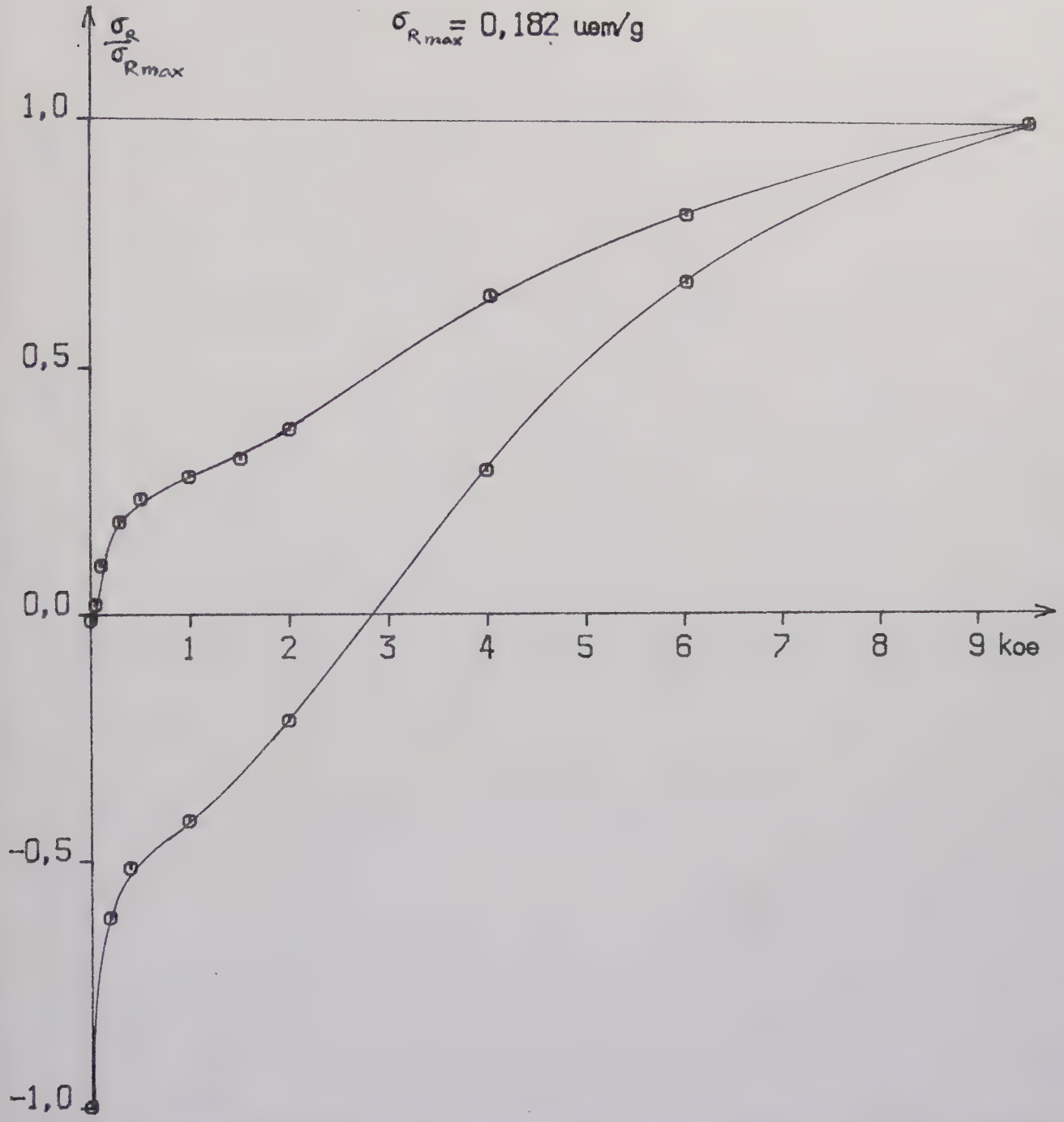

Figure 82 b: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation rémanente de la partie inférieure de l'échantillon 015 après la cinquième chauffe

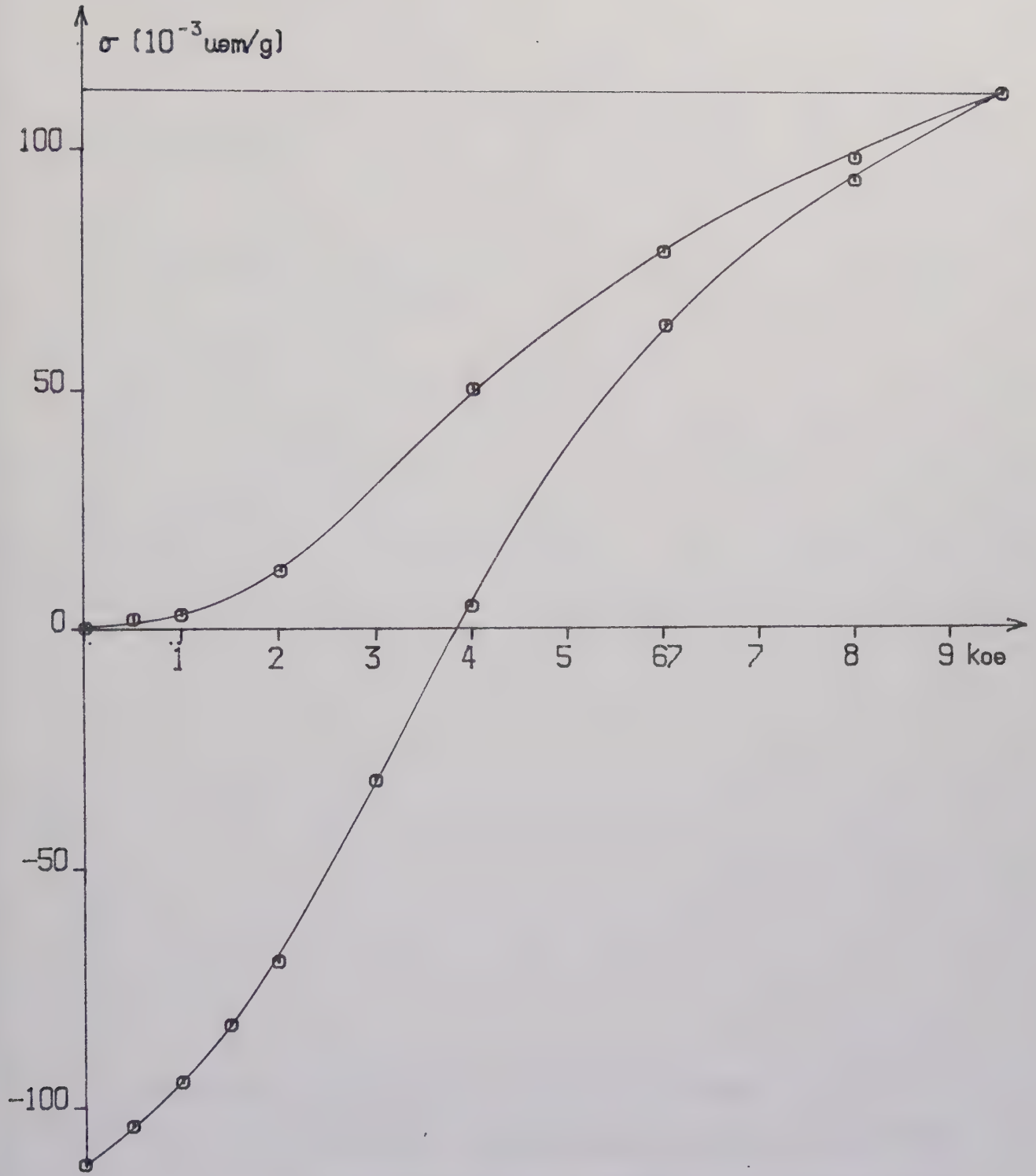

Figure 82 c: Décomposition du cycle d'hystérésis représenté figure 82 b, correspondant à la partie inférieure de l'échantillon 015 (après la cinquième chauffe): cycle d'hystérésis (non normalisé) du composant à champs coercitifs élevés

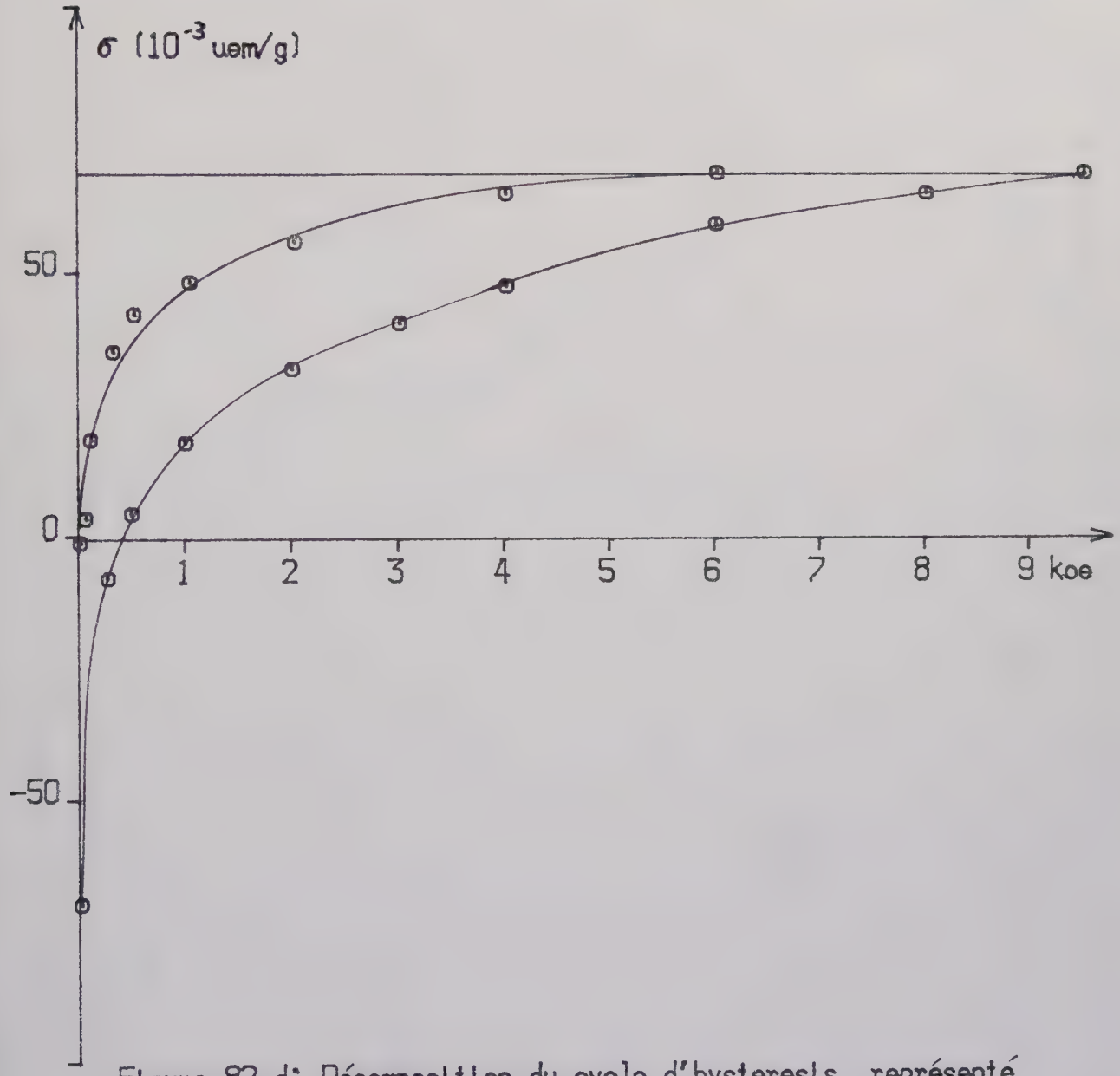

Figure 82 d: Décomposition du cycle d'hysteresis représenté figure 82 b, correspondant à la partie inférieure de l'échantillon 015 (après la cinquième chauffe): cycle d'hysteresis (non normalisé) du composant à faibles champs coercitifs

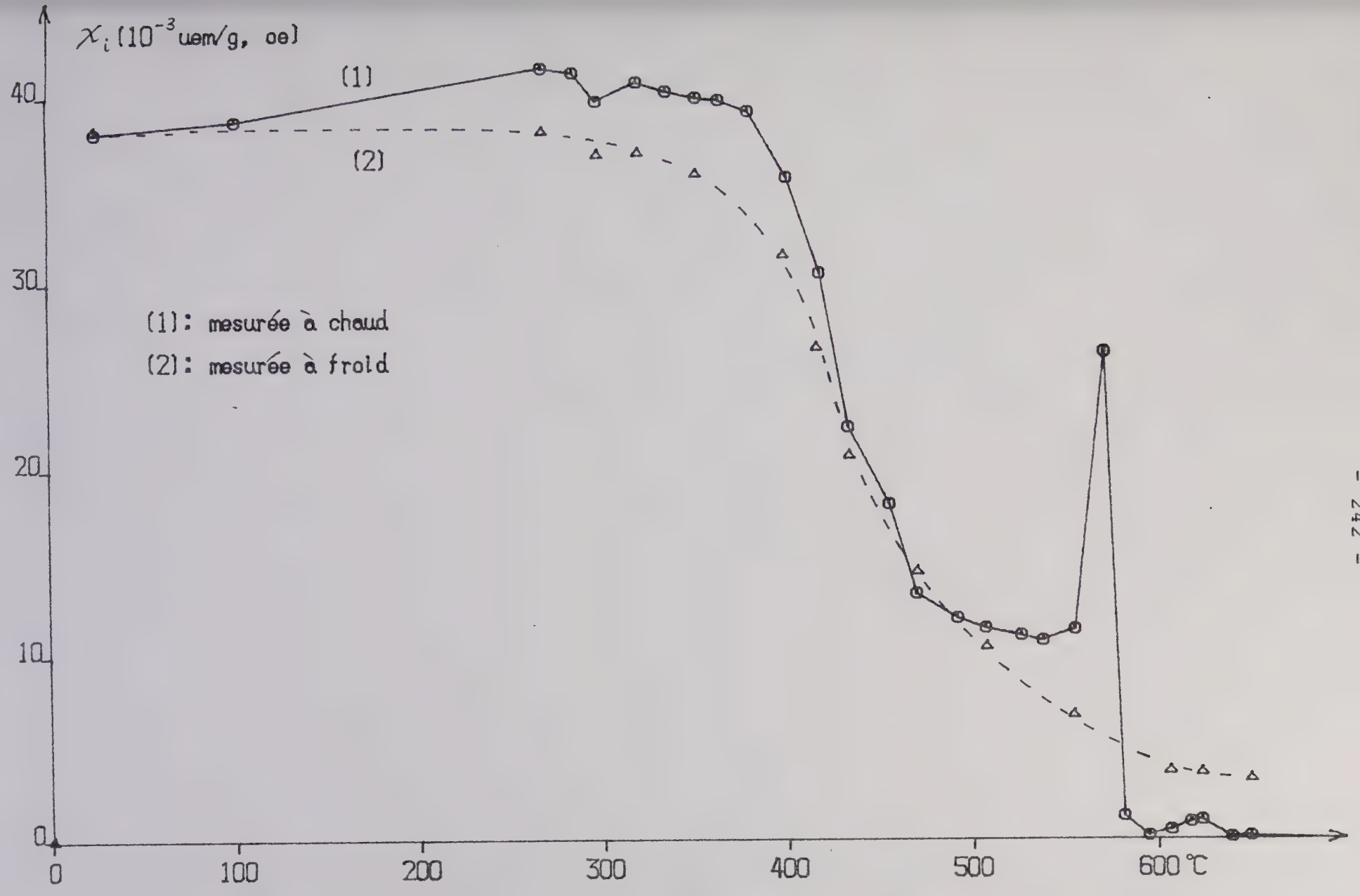

Figure 83: Susceptibilité initiale en fonction de la température de l'échantillon 016

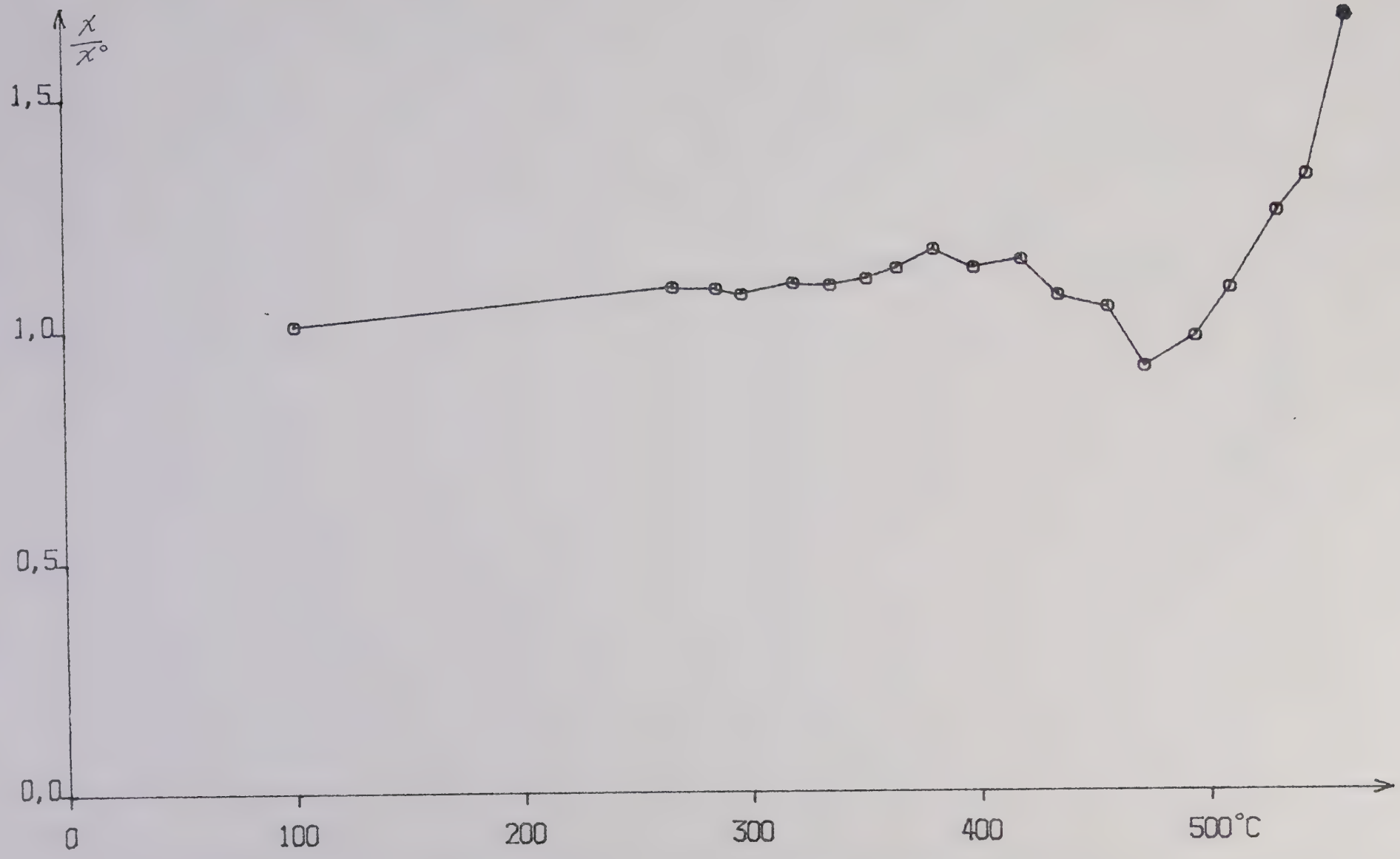

Figure 84: Courbe de χ/χ° en fonction de la température de l'échantillon 016
(courbe obtenue à partir des courbes de la figure 83 — voir texte)

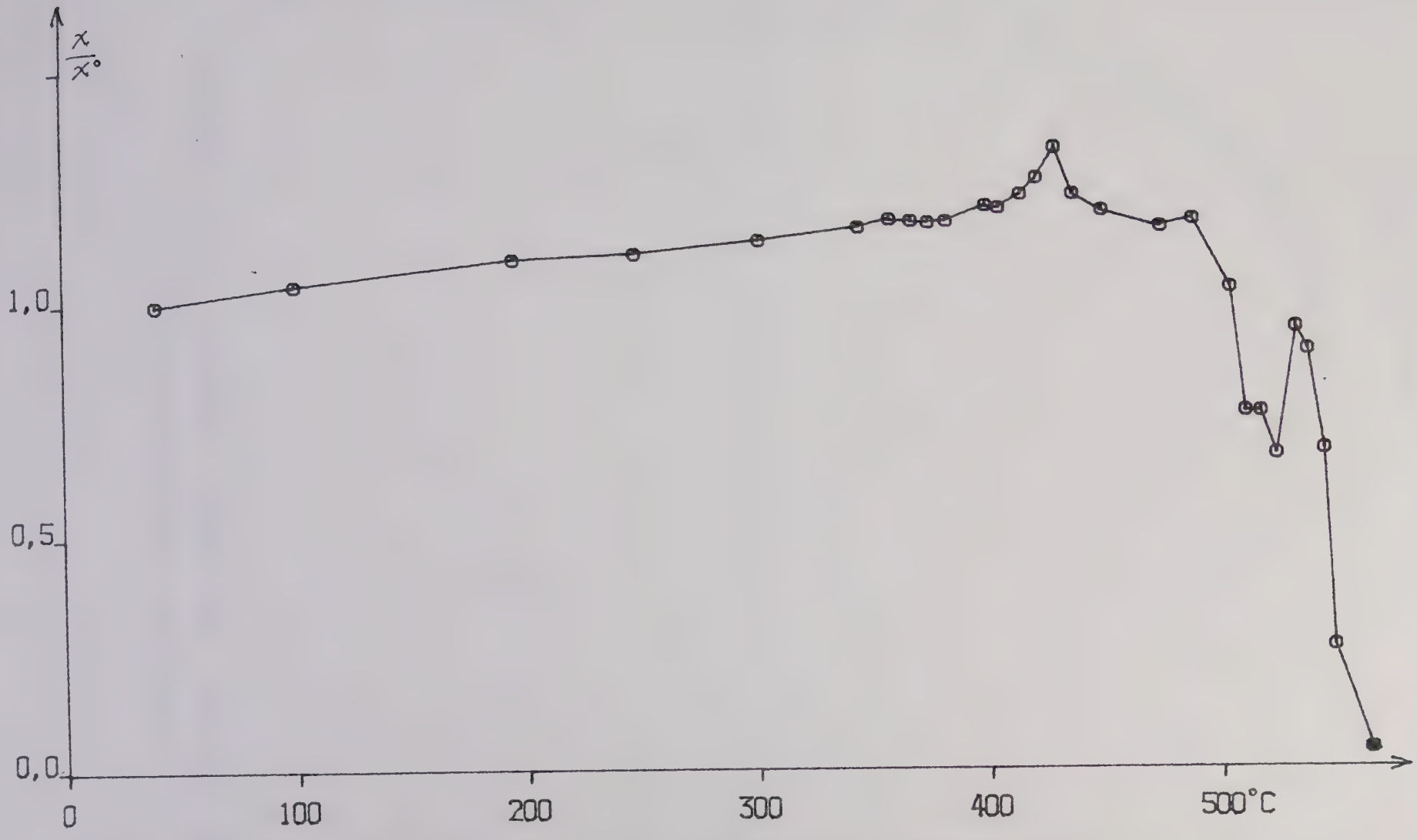

Figure 85: Courbe de χ/χ° en fonction de la température de l'échantillon 013
(courbe obtenue à partir des courbes de la figure 73 — voir texte)

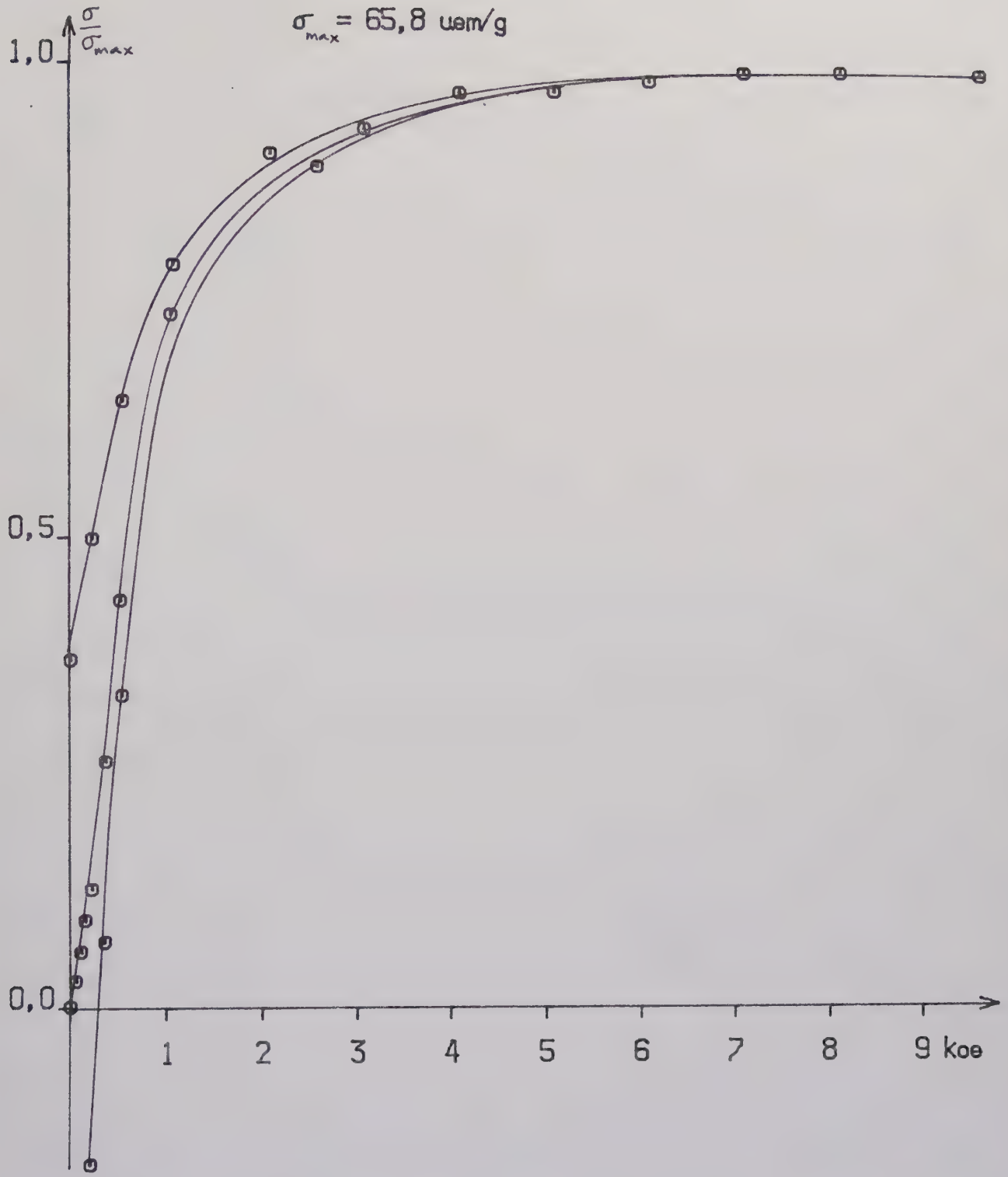

Figure 86 a: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation induite de l'échantillon 016 avant toute chauffe

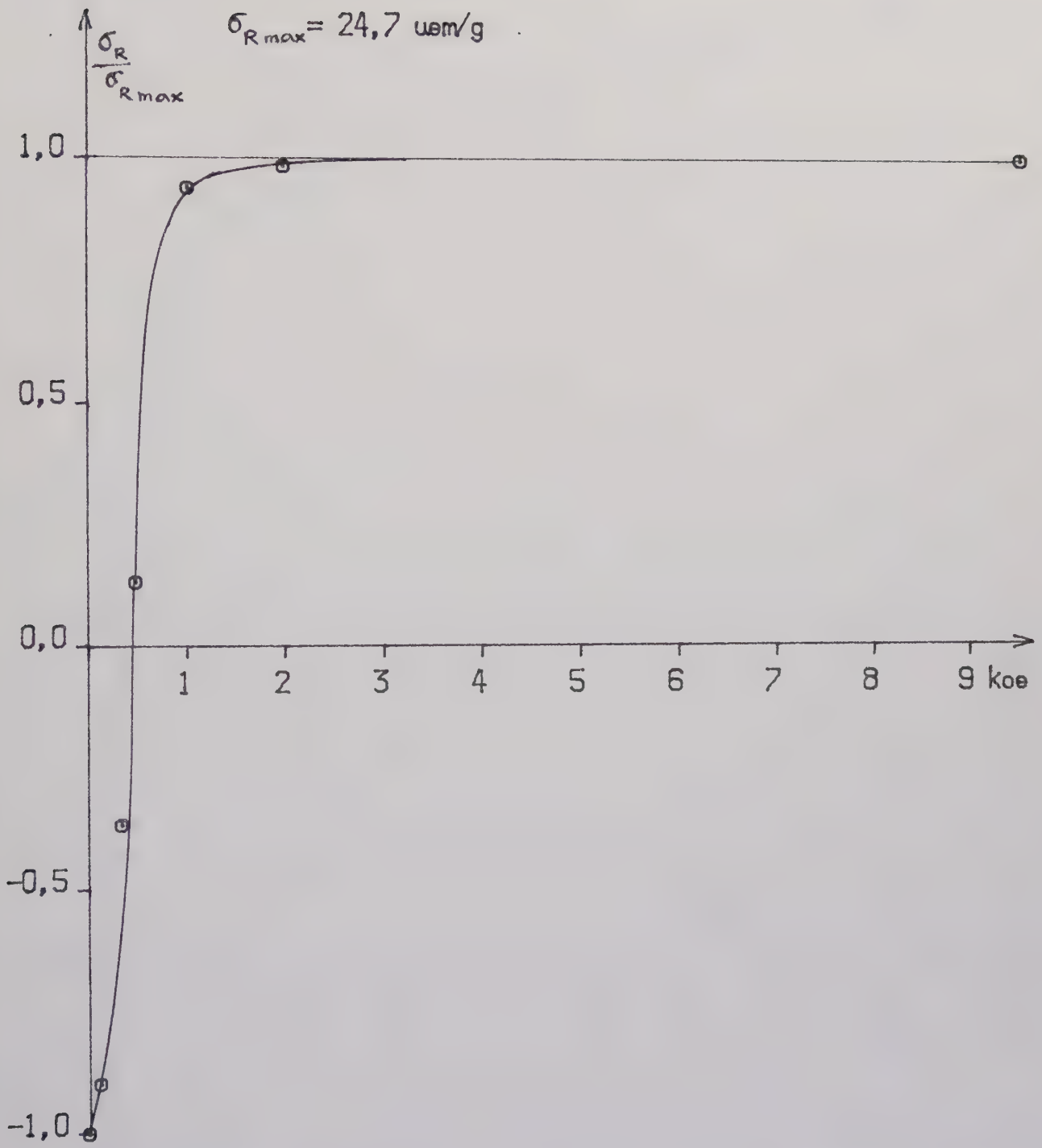

Figure 86 b: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation rémanente de l'échantillon 016 avant toute chauffe

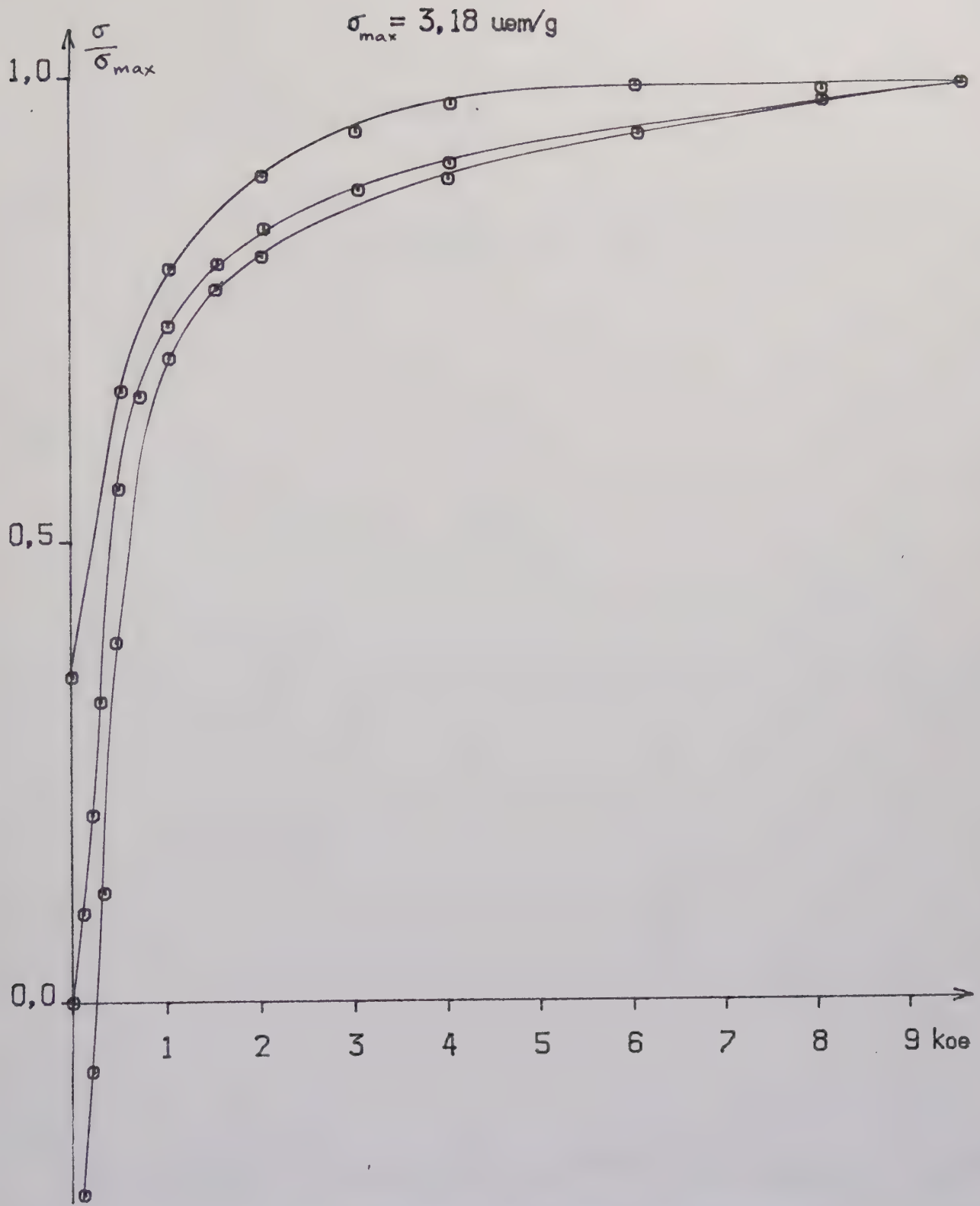

Figure 87 a: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation induite de l'échantillon 016 après chauffe à 650°C à l'air dans le magnétomètre

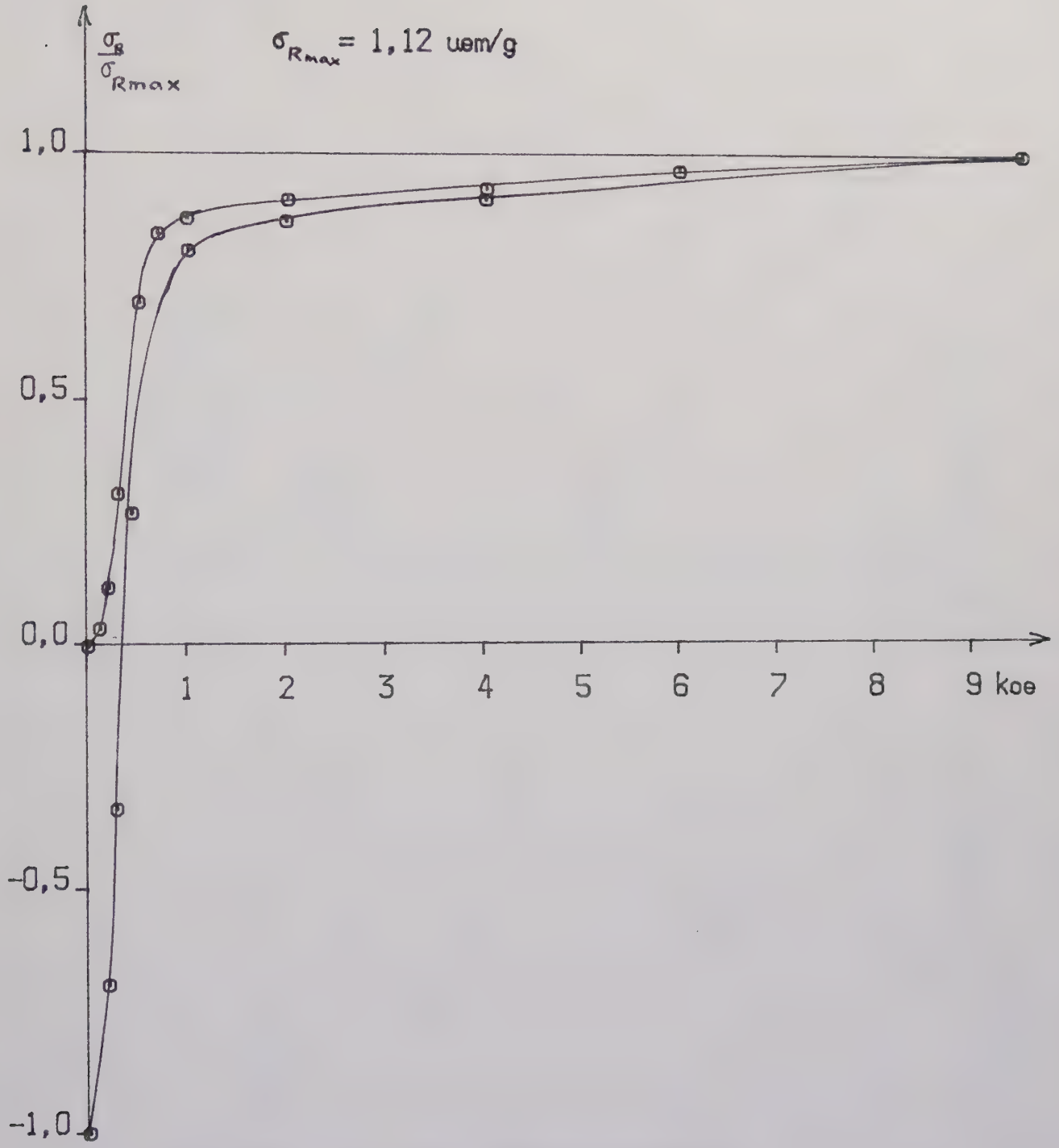

Figure 87 b: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation rémanente de l'échantillon 016 après chauffe à 650°C . à l'air dans le magnétomètre

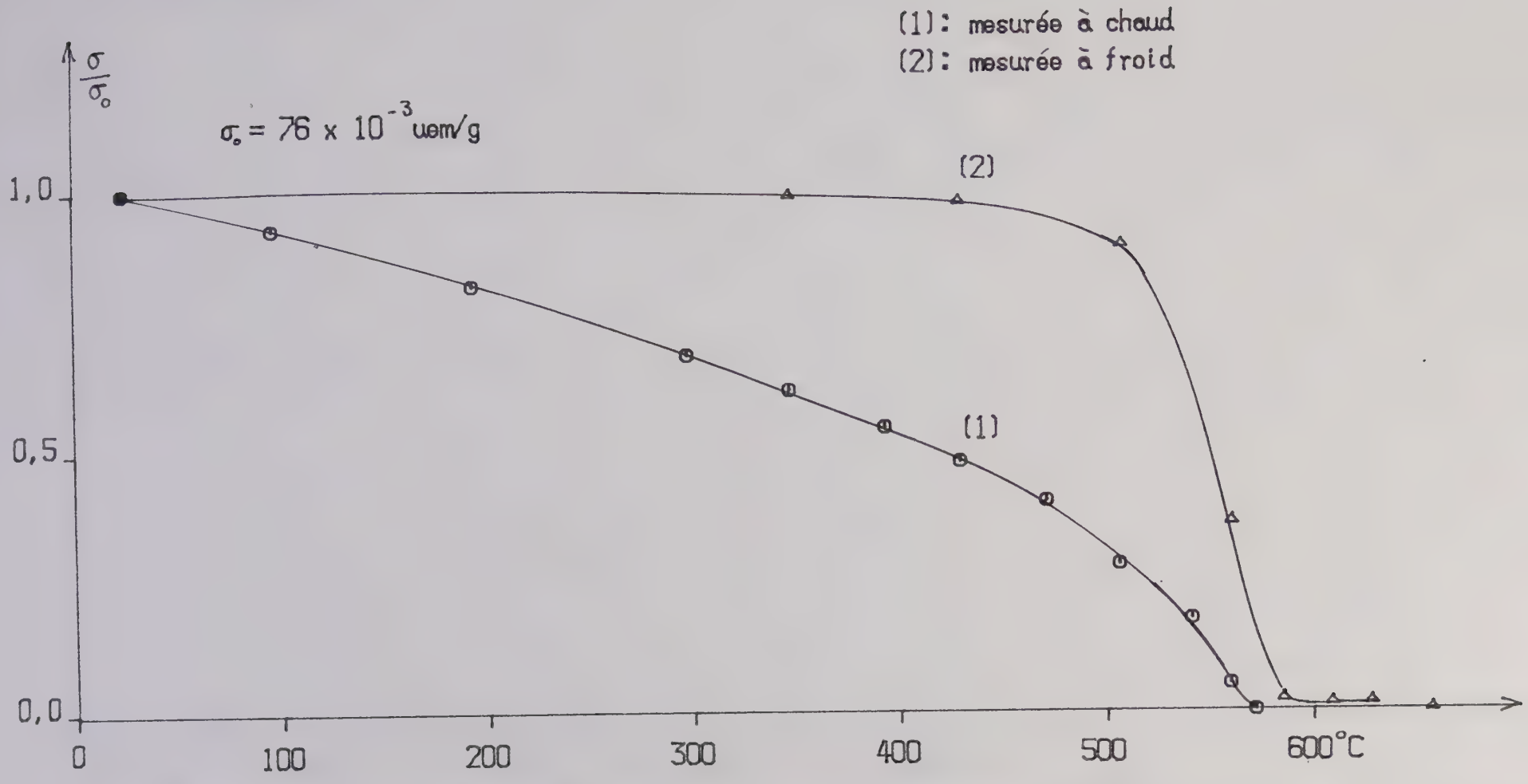

Figure 88: Diminution thermique de l'ARC(565°C; 1 oe) de l'échantillon 017 (quatrième chauffe)

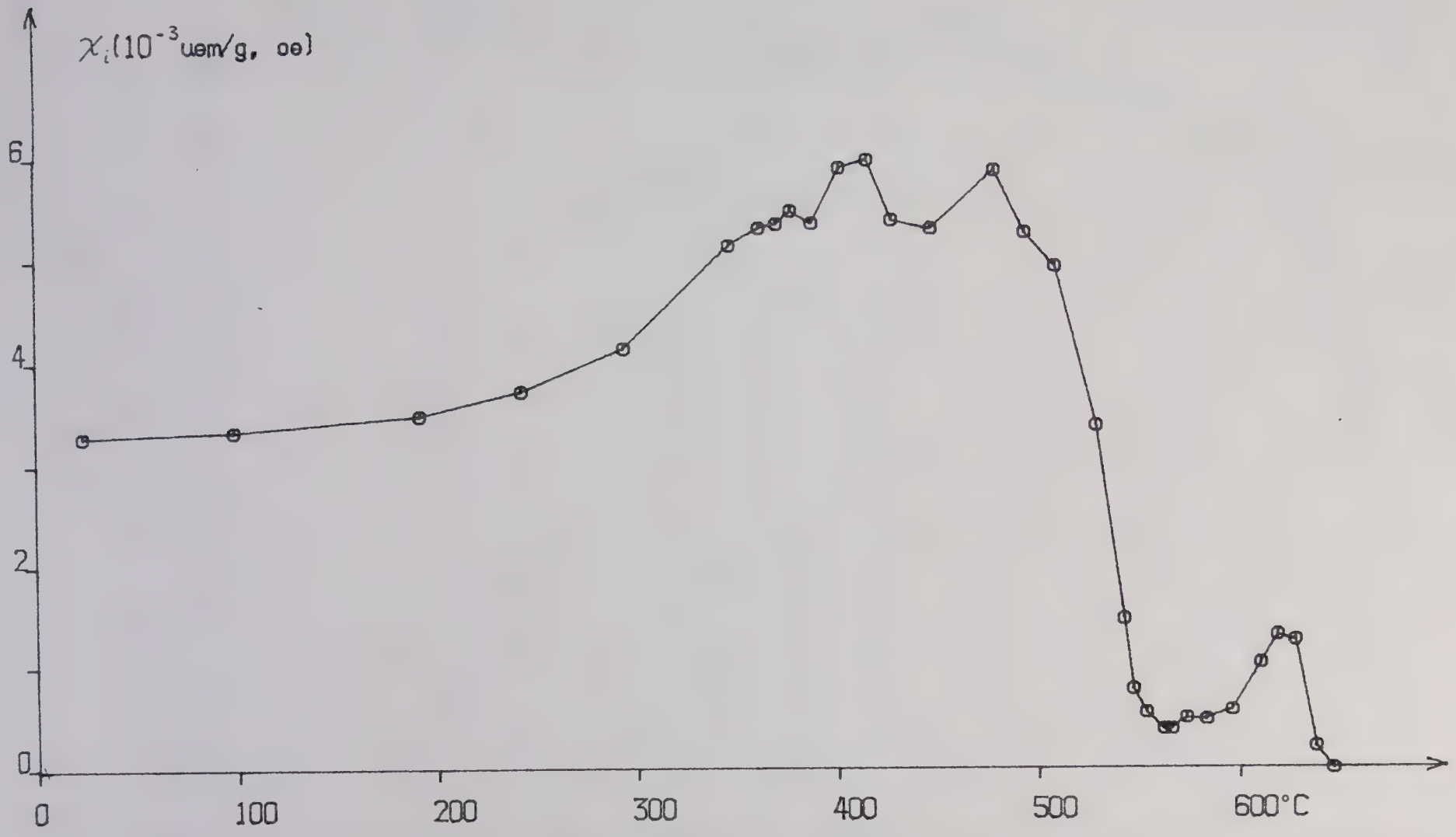

Figure 89: Susceptibilité initiale (mesurée à chaud) en fonction de la température de l'échantillon 017 (cinquième chauffe)

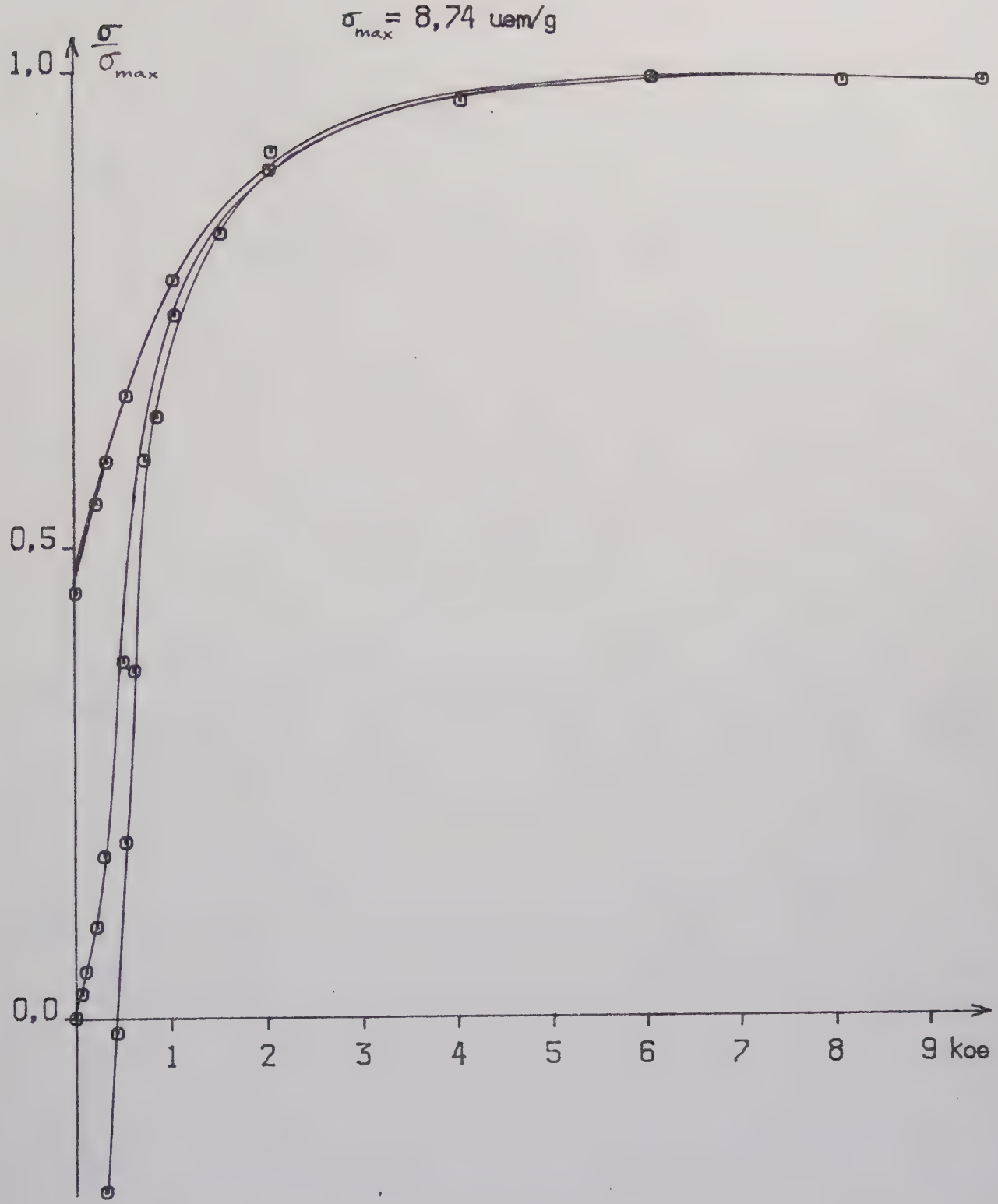

Figure 90 a: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation induite de l'échantillon 018 après chauffe à 580°C à l'air dans le gros four

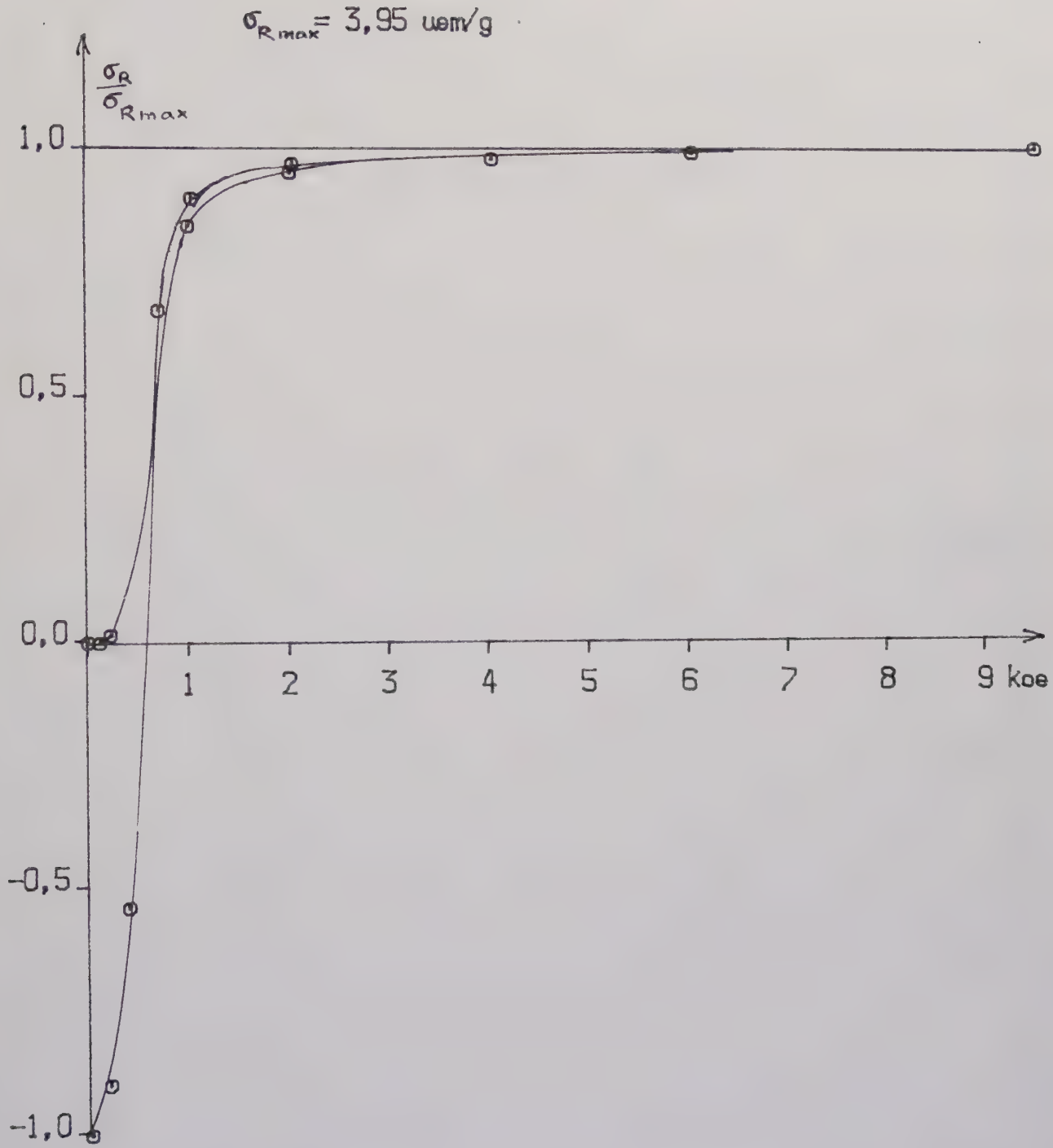

Figure 90 b: Cycle d'hystérésis normalisé de l'aimantation rémanente de l'échantillon 018 après chauffe à 580°C à l'air dans le gros four

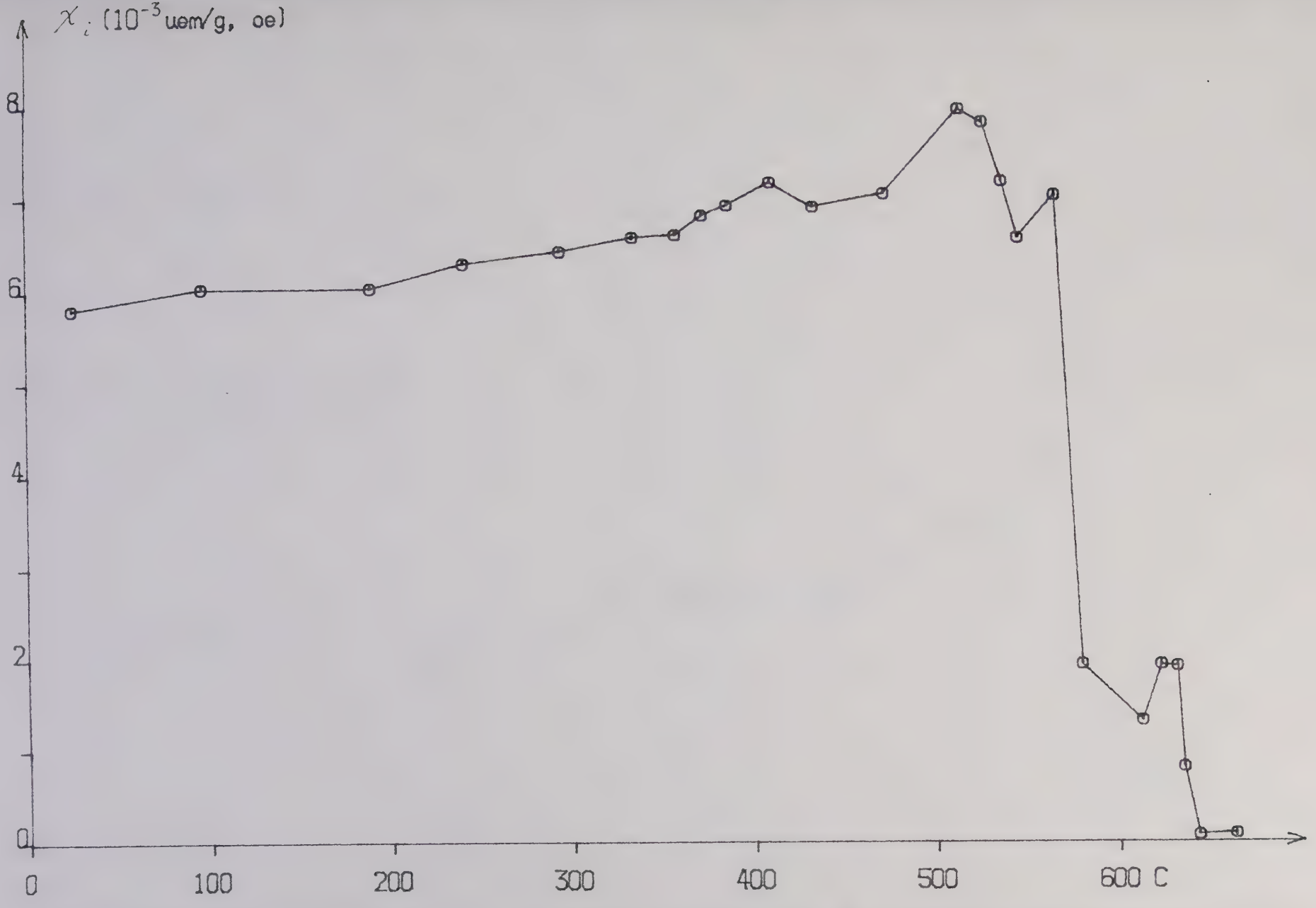

Figure 91: Susceptibilité initiale (mesurée à chaud) en fonction de la température de l'échantillon 018 (deuxième chauffe)

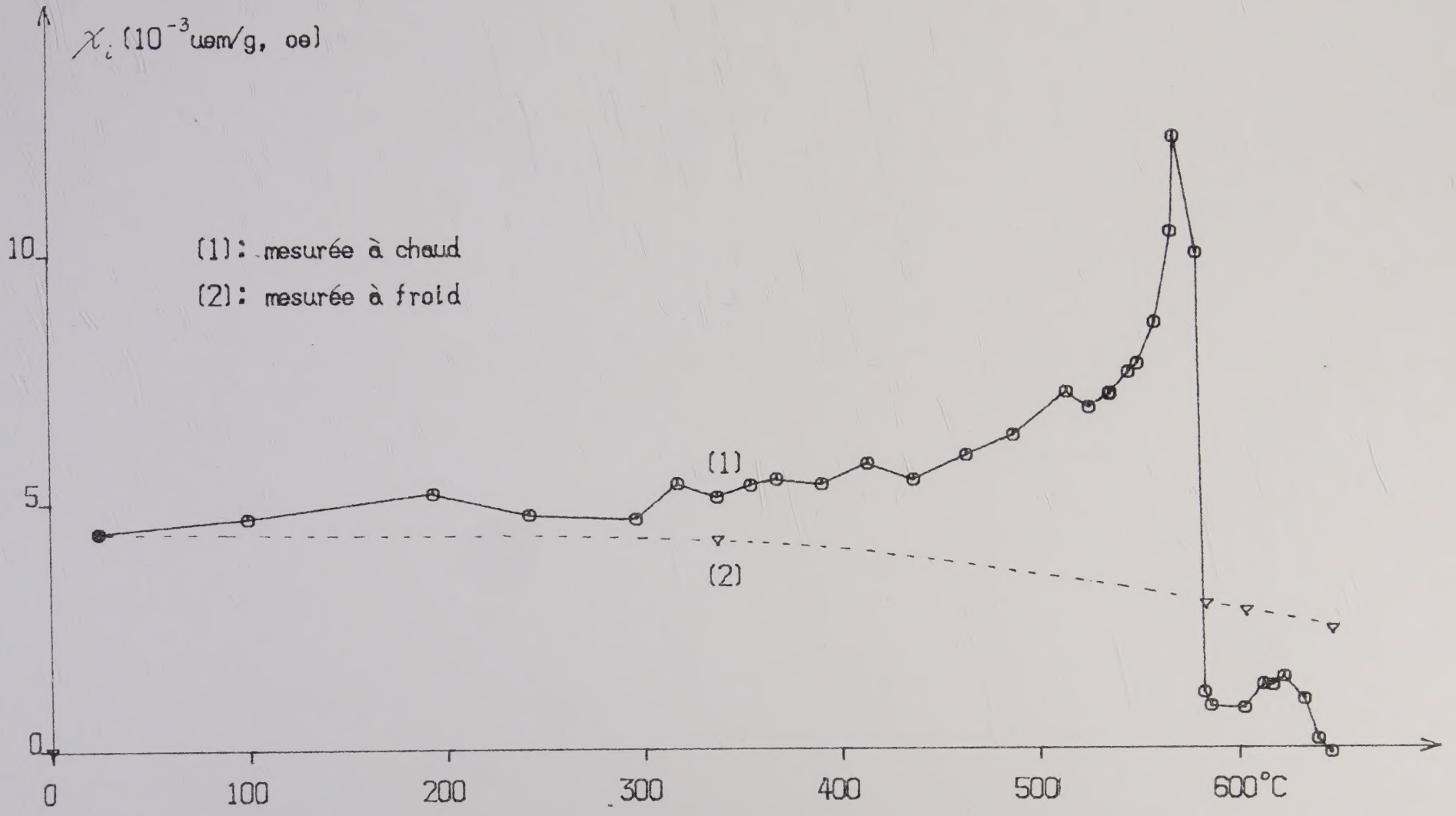

Figure 92: Susceptibilité initiale en fonction de la température de l'échantillon 019 (deuxième chauffe)

TAN Ik-Gie

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'AIMANTATION RÉMANENTE CRISTALLINE

ACQUISE AU COURS DES TRANSFORMATIONS RÉCIPROQUES HÉMATITE - MAGNÉTITE

RÉSUMÉ

Cette thèse présente une étude de l'aimantation rémanente cristalline (A.R.C.) acquise à température constante, dans un champ magnétique de l'ordre de grandeur du champ terrestre, au cours de la réduction de l'hématite en magnétite, et au cours de la transformation réciproque. Les substances utilisées sont des poudres magnétiques synthétiques à l'état de grains fins monodomaines et les échantillons sont constitués de manière à ce que les grains magnétiques soient dispersés et sans interaction mutuelle. Les substances magnétiques produites au cours des réactions sont identifiées par la valeur et la variation thermique de leur susceptibilité initiale, par leurs cycles d'hystérésis en champs forts (H_{max} = 9500 Oe), et par la diminution thermique de leur aimantation thermorémanente (A.T.R.). L'A.R.C. acquise est caractérisée par sa désaimantation thermique. Enfin, une comparaison entre l'A.R.C. et l'A.T.R. est discutée, et une méthode pour améliorer les réactions suggérée.

MOTS CLÉS

A.R.C., magnétite et hématite, grains monodomaines dispersés, oxydation et réduction, susceptibilité initiale, cycle d'hystérésis, désaimantation thermique, A.T.R.